

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-53979

(P2002-53979A)

(43) 公開日 平成14年2月19日 (2002.2.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	B 4 F 1 0 0
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	C 4 J 0 3 8
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	4 K 0 4 4
5/10		5/10	
163/00		163/00	
審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 55 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-162832(P2001-162832)	(71) 出願人	000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22) 出願日	平成13年5月30日 (2001.5.30)	(72) 発明者	松崎 昇 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2000-161045(P2000-161045)	(72) 発明者	安藤 聡 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日 本鋼管株式会社内
(32) 優先日	平成12年5月30日 (2000.5.30)	(74) 代理人	100083253 弁理士 苔米地 正敏
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 耐食性に優れた有機被覆鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造工程や使用する際にも安全、無害であって、しかも優れた耐食性が得られる有機被覆鋼板を提供する。

【解決手段】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α)酸化物微粒子と、(β)リン酸及び/又はリン酸化合物と、(γ)Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属とを含有する複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、(a)Caイオン交換シリカ及びリン酸塩、(b)Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素、(c)カルシウム化合物及び酸化ケイ素、(d)カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、(e)モリブデン酸塩、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、のうちのいずれかの防錆添加成分(Y)とを含む有機皮膜を有することを特徴とする。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(a)～(f)のうちのいずれかの防錆添加成分(Y)とを含み、

(a) Caイオン交換シリカ及びリン酸塩

(b) Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素

(c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素

(d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項2】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)、(g)及び(h)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(g) カルシウム及び／又はカルシウム化合物

(h) リン酸塩及び／又は酸化ケイ素

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項3】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)及び(i)の防錆添加成分(Y)とを含み、(e) モリブデン酸塩

(i) Caイオン交換シリカ

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項4】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(f)、(g)及び(h)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(g) カルシウム及び／又はカルシウム化合物

(h) リン酸塩及び／又は酸化ケイ素

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項5】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン

誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(f)及び(i)の防錆添加成分(Y)とを含み、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(i) Caイオン交換シリカ

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項6】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)及び(f)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項7】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)、(f)、(g)及び

(h)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(g) カルシウム及び／又はカルシウム化合物

(h) リン酸塩及び／又は酸化ケイ素

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項8】 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、

(α) 酸化物微粒子と、

(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、

その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)、(f)及び(i)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(i) Caイオン交換シリカ

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項9】 有機皮膜が、さらに固形潤滑剤(Z)を含み、該固形潤滑剤(Z)の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~80重量部(固形分)であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項10】 皮膜形成有機樹脂(A)が、エポキシ基含有樹脂(D)であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又は9に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

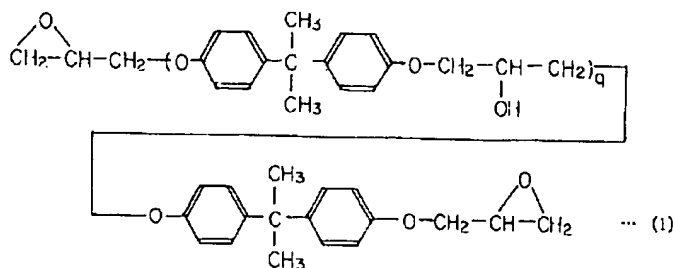
【請求項11】 活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)が、活性水素を有するピラゾール化合物及び／又は活性水素を有するトリアゾール化合物であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項12】 活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)が活性水素化合物(B)中に10~100モル%含まれることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は11に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項13】 エポキシ基含有樹脂(D)が下記式(1)で示されるエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項10、11又は12に記載の耐食性に優れた有機

被覆鋼板。

【化1】



(q: 0~50)

【請求項14】 複合酸化物皮膜中に含まれる成分(α)が酸化ケイ素であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は13に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項15】 複合酸化物皮膜がさらに有機樹脂を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13又は14に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項16】 複合酸化物皮膜は成分(α)とP₂O₅換算量での成分(β)とMg、Mn及びAlの金属換算量での成分(γ)の合計付着量が6~1000mg/m²であり、有機皮膜は付着量が0.1g/m²以上、0.5g/m²未満であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【請求項17】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15又は16に記載の有機被覆鋼板の製造方法であって、亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、

(イ) 酸化物微粒子と、

(ロ) リン酸及び／又はリン酸化合物と、

(ハ) Mg、Mn、Alのうちのいずれかの金属イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む水溶性イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む化合物、前記金属のうちの少なくとも1種を含む複化合物からなる群の中から選ばれる1種または2種以上と、を含有し、前記添加成分(イ)のモル濃度、前記添加成分(ロ)のP₂O₅換算の合計モル濃度、前記添加成分(ハ)の前記金属の金属量換算の合計モル濃度が、モル比(イ)/(ハ)=0.1~20、モル比(ハ)/(ロ)=0.1~1.5を満足するように調整された処理液を塗布し、しかる後、加熱乾燥することによりめっき鋼板表面に膜厚が0.005~3μmの複合酸化物皮膜を形成し、次いで、その上部に有機皮膜形成用の塗料組成物を塗布し、加熱乾燥することにより、膜厚が0.

1~5μmの有機皮膜を形成することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【請求項18】 複合酸化物皮膜形成用の処理液中の添加成分(イ)が酸化ケイ素であることを特徴とする請求項17に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【請求項19】 複合酸化物皮膜形成用の処理液が、さらに有機樹脂を含有することを特徴とする請求項17又は18に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【請求項20】 めっき鋼板表面に、成分(α)とP₂O₅換算量での成分(β)とMg、Mn及びAlの金属換算量での成分(γ)の合計付着量が6~1000mg/m²の複合酸化物皮膜を形成し、該複合酸化物皮膜の上部に付着量が0.1g/m²以上、0.5g/m²未満の有機皮膜を形成することを特徴とする請求項17、18又は19に記載の耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車、家電、建材用途などに最適な有機被覆鋼板に関し、製品を取扱う作業やユーザーへの影響、製造時の排水処理対策、さらには使用環境下における製品からの有害物質の揮発・溶出などの環境問題に適應するために、製造時および製品中にクロム、鉛、カドミウム、水銀などの重金属を全く含まない環境適應型表面処理鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】家電製品用鋼板、建材用鋼板、自動車用鋼板には、従来から亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、耐食性(耐白錆性、耐赤錆性)を向上させる目的で、クロム酸、重クロム酸又はその塩類を主要成分とした処理液によるクロメート処理が施された鋼板が幅広く用いられている。このクロメート処理は耐食性に優れ、且つ比較的簡単に行うことができる経済的な処理方法である。

【0003】クロメート処理は公害規制物質である6価クロムを使用するものであるが、この6価クロムは処理工程においてクロズドシステムで処理され、完全に還元・回収されて自然界には放出されていないこと、また、有機皮膜によるシーリング作用によってクロメート皮膜中からのクロム溶出もほぼゼロにできることから、実質的には6価クロムによって環境や人体が汚染されることはない。しかしながら、最近の地球環境問題から、6価クロムを含めた重金属の使用を自主的に削減しようとする動きが高まりつつある。また、廃棄製品のシュレッダーダストを投棄した場合に環境を汚染しないようにするため、製品中にできるだけ重金属を含ませない若しくはこれを削減しようとする動きも始まっている。

【0004】このようなことから、亜鉛系めっき鋼板の白錆の発生を防止するために、クロメート処理によらない無公害な処理技術、所謂クロムフリー技術が数多く提案されている。このうち有機系化合物や有機樹脂を利用した方法もいくつか提案されており、例えば、以下のような方法を挙げることができる。

【0005】(1) タンニン酸を用いる方法(例えば、特開昭51-71233号)

(2) エポキシ樹脂とアミノ樹脂とタンニン酸を混合した熱硬化性塗料を用いる方法(例えば、特開昭63-90581号)

(3) 水系樹脂と多価フェノールカルボン酸の混合組成物を用いる方法(例えば、特開平8-325760号)などのようなタンニン酸のキレート力を利用する方法

【0006】(4) ヒドラジン誘導体水溶液をブリキ又は亜鉛鉄板の表面に塗布する表面処理方法(例えば、特公昭53-27694号、特公昭56-10386号)

(5) アシルザルコシンとベンゾトリアソールとの混合物にアミンを付加させて得られたアミン付加塩を含む防錆剤を用いる方法(例えば、特開昭58-130284号)

(6) ベンゾチアゾール化合物などの複素環化合物とタンニン酸を混合した処理剤を用いる方法(例えば、特開昭57-198267号)

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの従来技術には以下に述べるような問題点がある。まず、上記(1)～(4)の方法はいずれも耐食性の面で問題がある。これは、いずれの方法によっても、得られる皮膜が自己補修効果を有していないことに一因がある。すなわち、クロメート皮膜では、

(a) バリア効果：3価Cr主体の難溶性化合物(水和酸化物)による腐食因子(水、酸素、塩素など)に対する障壁効果

(b) 自己補修効果：6価Crによる腐食起点での保護皮膜形成効果

の両者の相乗効果によって高度の耐食性を発現する。ところが、従来のクロムフリー技術では、バリア効果についてはクロムに頼らなくとも有機樹脂などによってある程度付与できるが、自己補修効果については、6価Crの代替となる自己補修性発現物質が提供されていなかったため、高度の耐食性は実現できなかった。

【0008】また、上記(1)の方法では耐食性が不十分であるだけでなく、処理後の均一な外観が得られない。また、上記(2)の方法は、特に亜鉛系又はアルミニウム系めっき表面に直接、薄膜状(0.1～5μm)の防錆皮膜を形成することを狙いとしたものではなく、このため亜鉛系又はアルミニウム系めっき表面に薄膜状に適用したとしても十分な防食効果は得られない。また、上記(3)の方法についても同様に耐食性が不十分である。

【0009】さらに上記(4)の方法は亜鉛系又はアルミニウム系めっき鋼板について適用したのではなく、また、仮に亜鉛系又はアルミニウム系めっき鋼板に適用したとしても、得られる皮膜はネットワーク構造を有していないため十分なバリアー性がなく、このため耐食性が不十分である。また、特公昭53-23772号、特公昭56-10386号には皮膜の均一性向上を狙いとしてヒドラジン誘導体水溶液に水溶性高分子化合物(ポリビニルアルコール類、マレイン酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体など)を混合することが開示されているが、ヒドラジン誘導体水溶液と水溶性高分子化合物との単なる混合物では十分な耐食性は得られない。

【0010】さらに、上記(5)、(6)の方法も亜鉛系又はアルミニウム系めっき鋼板表面に短時間で防錆皮膜を形成することを狙いとしたものではなく、また、仮に処理剤をめっき鋼板表面に塗布したとしても、酸素や水などの腐食因子へのバリアー性がないため優れた耐食性は得られない。また、(6)の方法については、添加剤として樹脂(エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ニトロセルロース樹脂、塩化ビニル樹脂など)との混合についても述べられているが、ベンゾチアゾール化合物などの複素環化合物と樹脂との単なる混合物では十分な耐食性は得られない。

【0011】また、上記(1)～(6)の方法はいずれも、プレス加工などで表面に塗布した油を除去するために、スプレーなどによるpH9～11程度のアルカリ脱脂を行うような実用条件においては、アルカリ脱脂によって皮膜が剥離又は損傷し、耐食性を保持できないという問題がある。したがって、これらの方法は、防錆皮膜を形成する方法としては実用に適したのではない。

【0012】また、最近のOA機器やAV機器はデジタル化が進み、ノイズ対策から表面処理鋼板に対して厳しい導電性が要求されるようになってきた。また、OA機器ではシャーシの組み立て工程でスポット溶接を行う場合が多く、高い生産性を確保するためにはスポット溶接で

の高度な連続打点性が要求される。クロメート皮膜を有する有機被覆鋼板の場合は極めて薄い皮膜で優れた耐食性を示すため、そのような厳しい導電性やスポット溶接での高度な連続打点性の要求にも対応することができるが、従来のクロムフリーの有機被覆鋼板では、薄膜になるほど皮膜の欠陥部からの腐食が発生しやすくなり、これにより耐食性が著しく低下するという問題がある。

【0013】したがって本発明の目的は、このような従来技術の課題を解決し、皮膜中に6価クロムなどの重金属を含まず、製造工程や使用する際にも安全、無害であって、しかも優れた耐食性が得られる有機被覆鋼板を提供することにある。また、本発明の他の目的は、上記のような優れた耐食性ととも高度の導電性及びスポット溶接性を兼ね備えた有機被覆鋼板を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明者らが鋭意検討を行った結果、亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として特定の複合酸化物皮膜を形成し、その上部に第2層皮膜として特定のキレート形成樹脂皮膜を形成するとともに、このキレート形成樹脂皮膜中に6価クロムに代わる特定の自己補修性発現物質（防錆添加成分）を適量配合することにより、環境や人体に悪影響を及ぼすおそれのあるクロメート処理を行うことなく、無公害で且つ耐食性に極めて優れた有機被覆鋼板が得られることを見出した。さらに、このような有機被覆鋼板の第1層皮膜と第2層皮膜の付着量を特定の範囲に規制することにより、優れた耐食性ととも高度の導電性及びスポット溶接性を兼ね備えた有機被覆鋼板が得られることを見出した。本発明はこのような知見に基づきなされたもので、その特徴とする構成は以下の通りである。

【0015】[1] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む）と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(a)～(f)のうちのいずれかの防錆添加成分(Y)とを含み、

- (a) Caイオン交換シリカ及びリン酸塩
- (b) Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素
- (c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素
- (d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素
- (e) モリブデン酸塩
- (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール

類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0016】[2] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む）と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)、(g)及び(h)の防錆添加成分(Y)とを含み、

- (e) モリブデン酸塩
- (g) カルシウム及び／又はカルシウム化合物
- (h) リン酸塩及び／又は酸化ケイ素

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0017】[3] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む）と、を含有する膜厚が0.005～3μmの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)及び(i)の防錆添加成分(Y)とを含み、

- (e) モリブデン酸塩
- (i) Caイオン交換シリカ

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～100重量部(固形分)である、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0018】[4] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる

場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(f)、(g)及び(h)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(g) カルシウム及び／又はカルシウム化合物

(h) リン酸塩及び／又は酸化ケイ素

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0019】[5] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(f)及び(i)の防錆添加成分(Y)とを含み、
(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(i) Caイオン交換シリカ

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0020】[6] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)及び(f)の防錆添加成分(Y)とを含み、
(e) モリブデン酸塩
(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール

類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0021】[7] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)、(f)、(g)及び(h)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(g) カルシウム及び／又はカルシウム化合物

(h) リン酸塩及び／又は酸化ケイ素

前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0022】[8] 亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)と、を含有する膜厚が0.005~3 μ mの複合酸化物皮膜を有し、その上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)と、下記(e)、(f)及び(i)の防錆添加成分(Y)とを含み、

(e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

(i) Caイオン交換シリカ

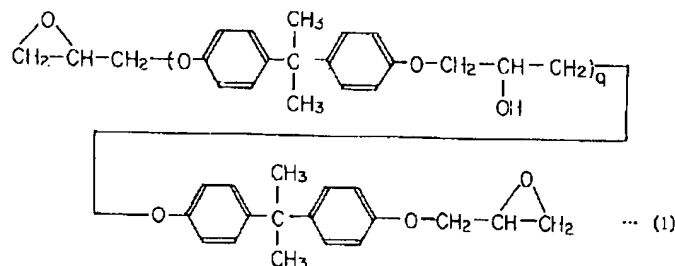
前記防錆添加成分(Y)の合計の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1~100重量部(固形分)である、膜厚が0.1~5 μ mの有機皮

膜を有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0023】[9] 上記[1]～[8]のいずれかの有機被覆鋼板において、有機皮膜が、さらに固形潤滑剤(Z)を含み、該固形潤滑剤(Z)の含有量が前記反応生成物(X)100重量部(固形分)に対して1～80重量部(固形分)であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

[10] 上記[1]～[9]のいずれかの有機被覆鋼板において、皮膜形成有機樹脂(A)が、エポキシ基含有樹脂(D)であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

[11] 上記[1]～[10]のいずれかの有機被覆鋼板において、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)が、



(q: 0～50)

【0025】[14] 上記[1]～[13]のいずれかの有機被覆鋼板において、複合酸化皮膜中に含まれる成分(α)が酸化ケイ素であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

[15] 上記[1]～[14]のいずれかの有機被覆鋼板において、複合酸化皮膜がさらに有機樹脂を含有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

[16] 上記[1]～[15]のいずれかの有機被覆鋼板において、複合酸化皮膜は成分(α)とP₂O₅換算量での成分(β)とMg、Mn及びAlの金属換算量での成分(γ)の合計付着量が6～1000mg/m²であり、有機皮膜は付着量が0.1g/m²以上、0.5g/m²未満であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0026】[17] 上記[1]～[16]のいずれかの有機被覆鋼板の製造方法であって、亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面に、(イ)酸化物微粒子と、(ロ)リン酸及び／又はリン酸化合物と、(ハ)Mg、Mn、Alのうちのいずれかの金属イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む水溶性イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む化合物、前記金属のうちの少なくとも1種を含む複化合物からなる群の中から選ばれる1種または2種以上と、を含有し、前記添加成分(イ)のモル濃度、前記添加成分(ロ)のP₂O₅換算の合計モル濃度、前記添加成分(ハ)の前記金属の金属量換算の合計モル濃度が、モル比(イ)／(ハ)

活性水素を有するピラゾール化合物及び／又は活性水素を有するトリアゾール化合物であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【0024】[12] 上記[1]～[11]のいずれかの有機被覆鋼板において、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)が活性水素化合物(B)中に10～100モル%含まれることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

[13] 上記[10]～[12]のいずれかの有機被覆鋼板において、エポキシ基含有樹脂(D)が下記式(1)で示されるエポキシ樹脂であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板。

【化2】

=0.1～20、モル比(ハ)／(ロ)=0.1～1.5を満足するように調整された処理液を塗布し、しかる後、加熱乾燥することによりめっき鋼板表面に膜厚が0.005～3μmの複合酸化皮膜を形成し、次いで、その上部に有機皮膜形成用の塗料組成物を塗布し、加熱乾燥することにより、膜厚が0.1～5μmの有機皮膜を形成することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【0027】[18] 上記[17]の製造方法において、複合酸化皮膜形成用の処理液中の添加成分(イ)が酸化ケイ素であることを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

[19] 上記[17]又は[18]の製造方法において、上記複合酸化皮膜形成用の処理液が、さらに有機樹脂を含有することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

[20] 上記[17]～[19]のいずれかの製造方法において、めっき鋼板表面に、成分(α)とP₂O₅換算量での成分(β)とMg、Mn及びAlの金属換算量での成分(γ)の合計付着量が6～1000mg/m²の複合酸化皮膜を形成し、該複合酸化皮膜の上部に付着量が0.1g/m²以上、0.5g/m²未満の有機皮膜を形成することを特徴とする耐食性に優れた有機被覆鋼板の製造方法。

【0028】本発明の有機被覆鋼板の基本的な特徴は、亜鉛系めっき鋼板又はアルミニウム系めっき鋼板の表面

に、第1層皮膜として、(α) 酸化物微粒子と、(β) リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ) Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む)とを含有する(好ましくは、主成分として含有する)複合酸化物皮膜を形成し、さらにその上部に第2層皮膜として、皮膜形成有機樹脂(A)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)とを反応させることにより、皮膜形成用樹脂(A)にキレート形成基としてヒドラジン誘導体(C)を付与し、この反応生成物であるキレート形成樹脂を基体樹脂として用いるとともに、自己補修性発現物質(防錆添加成分)として、(a) Caイオン交換シリカ及びリン酸塩、(b) Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素、(c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素、(d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、(e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、のうちのいずれかの、若しくは上記(e)及び／又は(f)に他の成分を複合添加した防錆添加成分(Y)を配合した有機皮膜を形成した点にある。

【0029】上記の第1層皮膜と第2層皮膜は、それぞれ単独の皮膜としても従来のクロムフリー皮膜に較べて優れた防錆効果を有するが、本発明ではこれらの皮膜を下層及び上層とする二層皮膜構造とし、この二層皮膜構造による相乗効果によって薄膜の皮膜でありながらクロムフリー皮膜に匹敵する耐食性を得ることを可能にしたものである。このような特定の複合酸化物皮膜と有機皮膜とからなる二層皮膜構造による防食機構は必ずしも明らかでないが、以下に述べるような両皮膜による腐食抑制作用が複合化した結果であると考えられる。

【0030】上記第1層皮膜である複合酸化物皮膜の防食機構については必ずしも明確でないが、①緻密で難溶性の複合酸化物皮膜がバリアー性皮膜として腐食因子を遮断すること、②酸化ケイ素などの酸化物微粒子が、リン酸及び／又はリン酸化合物とMg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属と共に安定で緻密なバリアー皮膜を形成すること、③酸化物微粒子が酸化ケイ素である場合にケイ酸イオンが腐食環境下で塩基性塩化亜鉛の形成を促し、バリアー性を向上させること、などにより優れた防食性能が得られるものと考えられる。

【0031】さらに皮膜に欠陥が生じた場合でも、カソード反応によってOH⁻イオンが生成して界面がアルカリ性になることにより上記成分(γ)がMe(OH)₂として沈殿し、緻密で難溶性の生成物として欠陥を封鎖し、腐食反応を抑制するものと考えられる。また、上述したようにリン酸および／またはリン酸化合物は複合酸化物皮膜の緻密性の向上に寄与するとともに、皮膜欠陥部で腐食反応であるアノード反応によって溶解した亜鉛

イオンをリン酸成分が捕捉し、難溶性のリン酸亜鉛化合物としてそこに沈殿生成物を形成するものと考えられる。以上のように、成分(γ)とリン酸および／またはリン酸化合物は皮膜欠陥部での自己補修作用を示すものと考えられる。

【0032】また、上記成分(γ)の中でも、マグネシウム成分を含有する場合に特に優れた耐食性が得られる。これは、Mgは他の金属に較べて水酸化物の溶解度が低く、難溶塩を形成しやすいためであると考えられる。また、上記のような作用効果は、上述したように複合酸化物皮膜の成分(α)としてSiO₂微粒子を特定の付着量で、成分(β)としてリン酸および／またはリン酸化合物を特定の付着量で、成分(γ)としてマグネシウム成分を特定の付着量で、それぞれ含有させた場合に特に顕著に得られる。

【0033】上記第2層皮膜である有機皮膜の防食機構についても必ずしも明確でないが、その機構は以下のように推定できる。すなわち、単なる低分子量のキレート化剤ではなく、皮膜形成有機樹脂にヒドラジン誘導体を付与することによって、(1)緻密な有機高分子皮膜により酸素や塩素イオンなどの腐食因子を遮断する効果が得られること、(2)ヒドラジン誘導体が第1層皮膜の表面と安定で強固に結合して不動化層を形成できること、(3)腐食反応によって溶出した亜鉛イオンを皮膜中のフリーのヒドラジン誘導体基がトラップし、安定な不溶性キレート化合物層を形成するため、界面でのイオン伝導層の形成が抑制されて腐食の進行が抑制されること、などの作用効果により腐食の進行が効果的に抑制され、優れた耐食性が得られるものと考えられる。

【0034】また、皮膜形成有機樹脂(A)として、特にエポキシ基含有樹脂を用いた場合には、エポキシ基含有樹脂と架橋剤との反応により緻密なバリアー皮膜が形成され、このバリアー皮膜は酸素などの腐食因子の透過抑制能に優れ、また、分子中の水酸基により素地との優れた結合力が得られるため、特に優れた耐食性(バリアー性)が得られる。さらに、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)として、特に活性水素を有するピラゾール化合物及び／又は活性水素を有するトリアゾール化合物を用いることにより、より優れた耐食性(バリアー性)が得られる。

【0035】従来技術のように皮膜形成有機樹脂に単にヒドラジン誘導体を混合しただけでは、腐食抑制の向上効果はほとんど認められない。その理由は、皮膜形成有機樹脂の分子中に組み込まれていないヒドラジン誘導体は、第1層皮膜中の金属とキレート化合物を形成するものの、そのキレート化合物は低分子量のため緻密なバリアー層にはならないためであると考えられる。これに対して、本発明のように皮膜形成有機樹脂の分子中にヒドラジン誘導体を組み込むことにより、格段に優れた腐食抑制効果が得られる。

【0036】また、本発明の有機被覆鋼板では、上記のような特定の反応生成物からなる有機皮膜中に、

- (a) Caイオン交換シリカ及びリン酸塩
- (b) Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素
- (c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素
- (d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素
- (e) モリブデン酸塩

(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

のうちのいずれかの、若しくは上記(e)及び／又は(f)に他の成分を複合添加した防錆添加成分(Y) (自己補修性発現物質)を適量配合することにより、特に優れた防食性能(自己修復効果)を得ることができる。この特定の有機皮膜中に上記(a)～(f)の成分を配合したことにより得られる防食機構は以下のように考えられる。

【0037】まず、上記(a)～(d)の成分は沈殿作用によって自己補修性を発現するもので、その反応機構は以下のステップで進むと考えられる。

〔第1ステップ〕：腐食環境下において、めっき金属である亜鉛やアルミニウムよりも卑なカルシウムが優先溶解する。

〔第2ステップ〕：リン酸塩の場合、加水分解反応により解離したリン酸イオンと上記第1ステップで優先溶解したカルシウムイオンが錯形成反応を起こし、また酸化ケイ素の場合、表面に上記第1ステップで優先溶解したカルシウムイオンが吸着し、表面電荷を電気的中和して凝集する。その結果、いずれの場合も緻密且つ難溶性の保護皮膜が生成し、これが腐食起点を封鎖することによって腐食反応を抑制する。

【0038】また、上記(e)の成分は不動態化効果によって自己補修性を発現する。すなわち、腐食環境下で溶存酸素と共にめっき皮膜表面に緻密な酸化物を形成し、これが腐食起点を封鎖することによって腐食反応を抑制する。また、上記(f)の成分は吸着効果によって自己補修性を発現する。すなわち、腐食によって溶出した亜鉛やアルミニウムが、上記(f)の成分が有する窒素や硫黄を含む極性基に吸着して不活性皮膜を形成し、これが腐食起点を封鎖することによって腐食反応を抑制する。一般の有機皮膜中に上記(a)～(f)の成分を配合した場合でも、ある程度の防食効果は得られるが、本発明のように特定のキレート変性樹脂からなるバリア性に優れた有機皮膜中に上記(a)～(f)の自己補修性発現物質を配合したことにより、両者の効果(バリア性と自己補修性)が複合化し、これにより極めて優れた防食効果が発揮されるものと考えられる。

【0039】また、上記(a)～(d)、(e)、(f)の各成分によって得られる自己補修効果からして、より高度な自己補修性を得るには上記(e)及び／

又は(f)を必須成分とし、これに他の成分を複合させた以下のような組み合わせの防錆添加成分(Y)を調整(配合)するのが好ましく、特に、下記(6)及び(7)の場合に最も高度な自己補修性(すなわち、耐白錆性)が得られる。

【0040】(1) (e) モリブデン酸塩、(g) カルシウム及び／又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び／又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

(2) (e) モリブデン酸塩、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分

(3) (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g) カルシウム及び／又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び／又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

(4) (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分

【0041】(5) (e) モリブデン酸塩、及び(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、を配合した防錆添加成分

(6) (e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g) カルシウム及び／又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び／又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

(7) (e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分

【0042】また、本発明の有機被覆鋼板は以上述べたような機構によって高度な耐食性を有するため、これら皮膜の付着量を十分に低減させること、具体的には第1層皮膜の成分(α)と P_2O_5 換算量での成分(β)とMg、Mn及びAlの金属換算量での成分(γ)の合計付着量を6～1000mg、第2層皮膜の付着量を0.1g/m²以上、0.5g/m²未満とすることができ、これによって優れた耐食性ととも高度の導電性及びスポット溶接性を兼ね備えた有機被覆鋼板とすることができる。

【0043】

【発明の実施の形態】以下、本発明の詳細とその限定理由を説明する。本発明の有機被覆鋼板のベースとなる亜鉛系めっき鋼板としては、亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni合金めっき鋼板、Zn-Fe合金めっき鋼板(電気めっき鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板)、Zn-Cr合金めっき鋼板、Zn-Mn合金めっき鋼板、Zn-Co合金めっき鋼板、

Zn-Cr-Ni合金めっき鋼板、Zn-Cr-Fe合金めっき鋼板、Zn-Al合金めっき鋼板（例えば、Zn-5%Al合金めっき鋼板、Zn-55%Al合金めっき鋼板）、Zn-Mg合金めっき鋼板、Zn-Al-Mgめっき鋼板、さらにはこれらのめっき鋼板のめっき皮膜中に金属酸化物、ポリマーなどを分散した亜鉛系複合めっき鋼板（例えば、Zn-SiO₂分散めっき鋼板）などを用いることができる。

【0044】また、上記のようなめっきのうち、同種又は異種のものを2層以上めっきした複層めっき鋼板を用いることもできる。また、本発明の有機被覆鋼板のベースとなるアルミニウム系めっき鋼板としては、アルミニウムめっき鋼板、Al-Si合金めっき鋼板などを用いることができる。また、めっき鋼板としては、鋼板面に予めNiなどの薄目付めっきを施し、その上に上記のような各種めっきを施したものであってもよい。めっき方法としては、電解法（水溶液中での電解又は非水溶媒中での電解）、溶融法及び気相法のうち、実施可能ないずれの方法を採用することもできる。

【0045】また、後述するような二層皮膜をめっき皮膜表面に形成した際に皮膜欠陥やムラが生じないようにするため、必要に応じて、予めめっき皮膜表面にアルカリ脱脂、溶剤脱脂、表面調整処理（アルカリ性の表面調整処理、酸性の表面調整処理）などの処理を施しておくことができる。また、有機被覆鋼板の使用環境下での黒変（めっき表面の酸化現象の一種）を防止する目的で、必要に応じて予めめっき皮膜表面に鉄族金属イオン（Niイオン、Coイオン、Feイオン）を含む酸性又はアルカリ性水溶液による表面調整処理を施しておくこともできる。また、電気亜鉛めっき鋼板を下地鋼板として用いる場合には、黒変を防止する目的で電気めっき浴に鉄族金属イオン（Niイオン、Coイオン、Feイオン）を添加し、めっき皮膜中にこれらの金属を1ppm以上含有させておくことができる。この場合、めっき皮膜中の鉄族金属濃度の上限については特に制限はない。

【0046】次に、亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に形成される第1層皮膜である複合酸化物皮膜について説明する。この複合酸化物皮膜は、従来の酸化リチウムと酸化ケイ素からなる皮膜組成物に代表されるアルカリシリケート処理皮膜とは全く異なり、(α)酸化物微粒子（好ましくは、酸化ケイ素）と、(β)リン酸及び／又はリン酸化合物と、(γ)Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属（但し、化合物及び／又は複合化合物として含まれる場合を含む）と、を含有する（好ましくは、主成分として含有する）複合酸化物皮膜である。

【0047】前記成分(α)である酸化物微粒子としては、耐食性の観点から特に酸化ケイ素（SiO₂微粒子）が好ましい。また、酸化ケイ素の中でもコロイダルシリカが最も好ましい。コロイダルシリカとしては、例

えば、日産化学工業（株）製のスノーテックスO、スノーテックスOS、スノーテックスOXs、スノーテックスOUP、スノーテックスAK、スノーテックスO40、スノーテックスOL、スノーテックスOL40、スノーテックスOZL、スノーテックスXS、スノーテックスS、スノーテックスNXS、スノーテックスNS、スノーテックスN、スノーテックスQAS-25、触媒化成工業（株）製のカタロイドS、カタロイドSI-350、カタロイドSI-40、カタロイドSA、カタロイドSN、旭電化工業（株）製アデライトAT-20～50、アデライトAT-20N、アデライトAT-300、アデライトAT-300S、アデライトAT20Qなどを用いることができる。

【0048】これらの酸化ケイ素の中でも、特に粒子径が14nm以下のもの、さらには好ましくは8nm以下のものが耐食性の観点から望ましい。また、酸化ケイ素としては、乾式シリカ微粒子を皮膜組成物溶液に分散させたものを用いることもできる。この乾式シリカとしては、例えば、日本アエロジル（株）製アエロジル200、アエロジル3000、アエロジル300CF、アエロジル380などを用いることができ、なかでも粒子径12nm以下、さらに好ましくは7nm以下のものが望ましい。

【0049】酸化物微粒子としては、上記の酸化ケイ素のほかに、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化アンチモンなどのコロイド溶液、微粉末などを用いることもできる。耐食性および溶接性の観点から上記成分(α)の好ましい付着量は0.01～3000mg/m²、より好ましくは0.1～1000mg/m²、さらに好ましくは1～500mg/m²である。また、耐食性と高度の導電性及びスポット溶接性を同時に得るという観点からは、上記成分(α)の好ましい付着量は1～600mg/m²である。

【0050】前記成分(β)であるリン酸及び／又はリン酸化合物は、例えば、オルトリン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、メタリン酸などこれらの金属塩や化合物などの1種又は2種以上を皮膜組成物中に添加することにより皮膜成分として配合することができる。また、皮膜組成物に有機リン酸やそれらの塩（例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩及びこれらの金属塩）の1種以上を添加してもよい。また、そのなかでも第一リン酸塩が皮膜組成物溶液の安定性の面から好適である。

【0051】また、リン酸塩として第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、第三リン酸アンモニウムの1種以上を皮膜組成物溶液に添加すると、耐食性がより改善される傾向が認められた。その理由は明らかでないが、これらのアンモニウム塩を使用した場合には、皮膜組成物溶液のpHを高くしても液がゲル化しない。

一般に、アルカリ域では金属塩が不溶性となるため、pHの高い皮膜組成物溶液から皮膜が形成される場合に、より難溶性の化合物が乾燥過程で生じるものと考えられる。

【0052】皮膜中でのリン酸、リン酸化合物の存在形態も特別な限定はなく、また、結晶若しくは非結晶であるか否かも問わない。また、皮膜中でのリン酸、リン酸化合物のイオン性、溶解度についても特別な制約はない。耐食性および溶接性などの観点から上記成分(β)の好ましい付着量は P_2O_5 量換算で $0.01 \sim 3000 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $0.1 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、さらに好ましくは $1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ である。また、耐食性と高度の導電性及びスポット溶接性を同時に得るという観点からは、上記成分(β)の好ましい付着量は $1 \sim 600 \text{ mg/m}^2$ である。

【0053】前記成分(γ)であるMg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属が皮膜中に存在する形態は特に限定されず、金属として、或いは酸化物、水酸化物、水和酸化物、リン酸化合物、配位化合物などの化合物若しくは複合化合物として存在してよい。これらの化合物、水酸化物、水和酸化物、リン酸化合物、配位化合物などのイオン性、溶解度などについても特に限定されない。

【0054】成分(γ)である上記各元素は皮膜中でリン酸、リン酸化合物及び酸化物微粒子と複合化合物を形成し、緻密なバリアー性皮膜を形成して耐食性向上に寄与する。これらの元素のうちMgは、腐食環境下でカソード反応によってOHイオンが生成して界面がアルカリ性になり、緻密で難溶性の $Mg(OH)_2$ として沈殿することにより皮膜の欠陥を封鎖し、腐食反応を抑制するものと考えられる。Mnは、腐食環境下でカソード反応によってOHイオンが生成して界面がアルカリ性になり、緻密で難溶性のリン酸塩若しくは水酸化物として沈殿することにより皮膜の欠陥を封鎖し、腐食反応を抑制するものと考えられる。また、ユーザーで鋼板表面の加工油、防錆油、揮発油等をアルカリ脱脂で洗浄する場合には、Mnのリン酸塩はアルカリ環境下で溶解し難いので、極めて好適である。Alは、腐食環境下でカソード反応によってOHイオンが生成して界面がアルカリ性になり、緻密で難溶性のリン酸塩として沈殿することにより皮膜の欠陥を封鎖し、腐食反応を抑制するものと考えられる。また、ユーザーで鋼板表面の加工油、防錆油、揮発油等をアルカリ脱脂で洗浄する場合には、Alのリン酸塩はアルカリ環境下で溶解し難いので、極めて好適である。

【0055】皮膜中に成分(γ)を導入する方法としては、Mg、Mn、Alのリン酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、有機酸塩などとして皮膜組成物に添加すればよい。耐食性および皮膜外観の低下防止の観点から上記成分(γ)の好ましい付着量は金属量換算で $0.01 \sim 1$

000 mg/m^2 、より好ましくは $0.1 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ 、さらに好ましくは $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ ある。また、耐食性と高度の導電性及びスポット溶接性を同時に得るという観点からは、上記成分(γ)の好ましい付着量は $1 \sim 600 \text{ mg/m}^2$ である。

【0056】複合酸化物皮膜の構成成分である、(α)酸化物微粒子と、(γ)Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び/又は複合化合物として含まれる場合を含む)のモル比(α)/(γ)(但し、成分(γ)は前記金属の金属量換算)は $0.1 \sim 20$ 、望ましくは $0.1 \sim 10$ とすることが好ましい。このモル比(α)/(γ)が 0.1 未満では酸化物微粒子の添加効果が十分に得られず、一方、 20 を超えると酸化物微粒子が皮膜の緻密化を阻害してしまう。

【0057】また、複合酸化物皮膜の構成成分である、(β)リン酸及び/又はリン酸化合物と、(γ)Mg、Mn、Alの中から選ばれる1種以上の金属(但し、化合物及び/又は複合化合物として含まれる場合を含む)のモル比(γ)/(β)(但し、成分(β)は P_2O_5 換算、成分(γ)は前記金属の金属量換算)は $0.1 \sim 1.5$ とすることが好ましい。このモル比が 0.1 未満では、可溶性のリン酸によって複合酸化物皮膜の難溶性が損なわれ、耐食性が低下するため好ましくない。また、モル比が 1.5 を超えると処理液安定性が著しく低下するため好ましくない。

【0058】複合酸化物皮膜中には、皮膜の加工性、耐食性を向上させることを目的として、さらに有機樹脂を配合することができる。この有機樹脂としては、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリル-エチレン共重合体、アクリル-スチレン共重合体、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン樹脂などの1種又は2種以上を用いることができる。これらは水溶性樹脂及び/又は水分散性樹脂として皮膜中に導入できる。さらに、これらの水系樹脂に加えて、水溶性エポキシ樹脂、水溶性フェノール樹脂、水溶性ブタジエンラバー(SBR、NBR、MBR)、メラミン樹脂、ブロックイソシアネート、オキサゾリン化合物などを架橋剤として併用することが有効である。

【0059】複合酸化物皮膜中には、耐食性をさらに向上させるための添加剤として、さらに、ポリリン酸塩、リン酸塩(例えば、リン酸亜鉛、リン酸二水素アルミニウム、亜リン酸亜鉛など)、モリブデン酸塩、リンモリブデン酸塩(例えば、リンモリブデン酸アルミニウムなど)、有機リン酸及びその塩(例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩及びこれらの金属塩、アルカリ金属塩など)、有機インヒビター(例えば、ヒドラジン誘導体、チオール化合物、ジチオカルバミン酸塩など)、有機化合物(例えば、ポリエチレングリコールなど)などの1種又は2種以上を配合してもよい。

【0060】さらに、その他の添加剤として、有機着色顔料（例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料など）、着色染料（例えば、有機溶剤可溶性アゾ系染料、水溶性アゾ系金属染料など）、無機顔料（例えば、酸化チタンなど）、キレート剤（例えば、チオールなど）、導電性顔料（例えば、亜鉛、アルミニウム、ニッケルなどの金属粉末、リン化鉄、アンチモンドープ型酸化錫など）、カップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤など）、メラミン・シアヌル酸付加物などの1種又は2種以上を添加することもできる。

【0061】また、複合酸化物皮膜中には、有機被覆鋼板の使用環境下での黒変（めっき表面の酸化現象の一種）を防止する目的で、鉄族金属イオン（Niイオン、Coイオン、Feイオン）の1種以上を添加してもよい。なかでもNiイオンの添加が最も好ましい。この場合、鉄族金属イオンの濃度としては、処理組成物中の金属量換算での成分（ γ ）1M（金属換算）に対して1/10000M以上あれば所望の効果が得られる。鉄族イオン濃度の上限は特に定めないが、濃度の増加に伴い耐食性に影響を及ぼさない程度とするのが好ましく、成分（ γ ）1M（金属換算）に対して1M、望ましくは1/100M程度とするのが好ましい。

【0062】複合酸化物皮膜の膜厚は0.005～3 μ m、好ましくは0.01～2 μ m、より好ましくは0.1～1 μ m、さらに好ましくは0.2～0.5 μ mとする。複合酸化物皮膜の膜厚が0.005 μ m未満では耐食性が低下する。一方、膜厚が3 μ mを超えると、溶接性などの導電性が低下する。また、複合酸化物皮膜をその付着量で規定する場合、上記成分（ α ）、上記成分（ β ）のP₂O₅換算量、上記成分（ γ ）の金属換算量を含めた合計付着量を6～3600mg/m²、好ましくは10～1000mg/m²、さらに好ましくは50～500mg/m²、特に好ましくは100～500mg/m²、最も好ましくは200～400mg/m²とすることが適当である。この合計付着量が6mg/m²未満では耐食性が低下し、一方、合計付着量が3600mg/m²を超えると、導電性が低下するため溶接性などが低下する。

【0063】また、耐食性ととも高度の導電性及びスポット溶接性を得たい場合には、上記成分（ α ）とP₂O₅換算量での上記成分（ β ）とMg、Mn及びAlの金属換算量での上記（ γ ）の合計付着量を6～1000mg/m²、好ましくは10～600mg/m²とすることが適当である。この合計付着量が6mg/m²未満では耐食性が不十分であり、一方、合計付着量が1000mg/m²を超えると所望とする極めて高度な導電性及びスポット溶接性が得られない。

【0064】次に、上記複合酸化物皮膜の上部に第2層皮膜として形成される有機皮膜について説明する。本発

明において、複合酸化物皮膜の上部に形成される有機皮膜は、皮膜形成有機樹脂（A）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）からなる活性水素含有化合物（B）との反応生成物（X）と、自己補修性発現物質である下記（a）～（f）のうちのいずれかの防錆添加成分（Y）、

- （a）Caイオン交換シリカ及びリン酸塩
- （b）Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素
- （c）カルシウム化合物及び酸化ケイ素
- （d）カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素
- （e）モリブデン酸塩
- （f）トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

若しくは上記（e）及び／又は（f）に他の成分を配合した防錆添加成分（Y）とを含み、さらに、必要に応じて固形潤滑剤（Z）が配合された膜厚が0.1～5 μ mの有機皮膜である。

【0065】皮膜形成有機樹脂（A）の種類としては、一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）からなる活性水素含有化合物（B）と反応して、皮膜形成有機樹脂に活性水素含有化合物（B）が付加、縮合などの反応により結合でき、且つ皮膜を適切に形成できる樹脂であれば特別な制約はない。この皮膜形成有機樹脂（A）としては、例えば、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、アクリル系共重合体樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、及びこれらの樹脂の付加物又は縮合物などを挙げることができ、これらのうちの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0066】また、皮膜形成有機樹脂（A）としては、反応性、反応の容易さ、防食性などの点から、樹脂中にエポキシ基を含有するエポキシ基含有樹脂（D）が特に好ましい。このエポキシ基含有樹脂（D）としては、一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）からなる活性水素含有化合物（B）と反応して、皮膜形成有機樹脂に活性水素含有化合物（B）が付加、縮合などの反応により結合でき、且つ皮膜を適切に形成できる樹脂であれば特別な制約はなく、例えば、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、エポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂、エポキシ基を有するポリブタジエン樹脂、エポキシ基を有するポリウレタン樹脂、及びこれらの樹脂の付加物若しくは縮合物などが挙げられ、これらのエポキシ基含有樹脂の1種を単独で又は2種以上混合して用いることができる。

【0067】また、これらのエポキシ基含有樹脂（D）の中でも、めっき表面との密着性、耐食性の点からエポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂が特に好適である。またその中でも、酸素などの腐食因子に対して優れた遮断性を

有する熱硬化性のエポキシ樹脂や変性エポキシ樹脂が最適であり、とりわけ高度な導電性及びスポット溶接性を得るために皮膜の付着量を低レベルにする場合には特に有利である。

【0068】上記エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック型フェノールなどのポリフェノール類とエピクロヒドリンなどのエピハロヒドリンとを反応させてグリシジル基を導入してなるか、若しくはこのグリシジル基導入反応生成物にさらにポリフェノール類を反応させて分子量を増大させてなる芳香族エポキシ樹脂、さらには脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。これらのエポキシ樹脂は、特に低温での皮膜形成性を必要とする場合には数平均分子量が1500以上であることが好適である。

【0069】上記変性エポキシ樹脂としては、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基または水酸基に各種変性剤を反応させた樹脂を挙げることができ、例えば、乾性油脂脂肪酸を反応させたエポキシエステル樹脂、アクリル酸又はメタクリル酸などを含有する重合性不飽和モノマー成分で変性したエポキシアクリレート樹脂、イソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂などを例示できる。

【0070】上記エポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂としては、エポキシ基を有する不飽和モノマーとアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを必須とする重合性不飽和モノマー成分とを、溶液重合法、エマルション重合法又は懸濁重合法などに

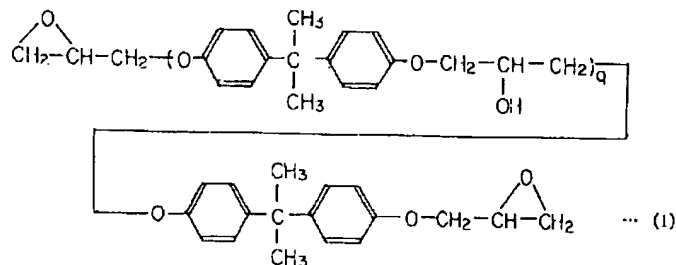
よって合成した樹脂を挙げることができる。

【0071】上記重合性不飽和モノマー成分としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-、*iso*-若しくは*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸のC1~24アルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、スチレン、ビニルトルエン、アクリルアミド、アクリロニトリル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミドのC1~4アルキルエーテル化物；N、N-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどを挙げることができる。

【0072】また、エポキシ基を有する不飽和モノマーとしては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなど、エポキシ基と重合性不飽和基を持つものであれば特別な制約はない。また、このエポキシ基含有モノマーと共重合したアクリル系共重合体樹脂は、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などによって変性させた樹脂とすることもできる。

【0073】前記エポキシ樹脂として特に好ましいのは、ビスフェノールAとエピハロヒドリンとの反応生成物である下記(1)式に示される化学構造を有する樹脂であり、このエポキシ樹脂は特に耐食性に優れているため好ましい。

【化3】



(q: 0~50)

このようなビスフェノールA型エポキシ樹脂の製造法は当業界において広く知られている。また、上記化学構造式において、qは0~50、好ましくは1~40、特に好ましくは2~20である。なお、皮膜形成有機樹脂(A)は、有機溶剤溶解型、有機溶剤分散型、水溶解型、水分散型のいずれであってもよい。

【0074】本発明では皮膜形成有機樹脂(A)の分子中にヒドラジン誘導体を付与することを狙いとしており、このため活性水素含有化合物(B)の少なくとも一部(好ましくは全部)は、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)であることが必要である。

【0075】皮膜形成有機樹脂(A)がエポキシ基含有樹脂である場合、そのエポキシ基と反応する活性水素含有化合物(B)として例えば以下に示すようなものを例示でき、これらの1種又は2種以上を使用できるが、この場合も活性水素含有化合物(B)の少なくとも一部(好ましくは全部)は、活性水素を有するヒドラジン誘導体であることが必要である。

- ・ 活性水素を有するヒドラジン誘導体
- ・ 活性水素を有する第1級または第2級のアミン化合物
- ・ アンモニア、カルボン酸などの有機酸
- ・ 塩化水素などのハロゲン化水素

・アルコール類、チオール類

・活性水素を有しないヒドラジン誘導体または第3級アミンと酸との混合物である4級塩化剤

【0076】前記活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

① カルボヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、チオカルボヒドラジド、4, 4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、ベンゾフェノンヒドラゾン、アミノポリアクリルアミドなどのヒドラジド化合物；

② ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-ピラズロン、3-アミノ-5-メチルピラゾールなどのピラゾール化合物；

【0077】③ 1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2, 3-ジヒドロ-3-オキソ-1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール(1水和物)、6-メチル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、6-フェニル-8-ヒドロキシトリアゾロピリダジン、5-ヒドロキシ-7-メチル-1, 3, 8-トリアザインドリジンなどのトリアゾール化合物；

【0078】④ 5-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾール、5-メルカプト-1-フェニル-1, 2, 3, 4-テトラゾールなどのテトラゾール化合物；

⑤ 5-アミノ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールなどのチアジアゾール化合物；

⑥ マレイン酸ヒドラジド、6-メチル-3-ピリダゾン、4, 5-ジクロロ-3-ピリダゾン、4, 5-ジブromo-3-ピリダゾン、6-メチル-4, 5-ジヒドロ-3-ピリダゾンなどのピリダジン化合物

【0079】また、これらのなかでも、5員環または6員環の環状構造を有し、環状構造中に窒素原子を有するピラゾール化合物、トリアゾール化合物が特に好適である。これらのヒドラジン誘導体は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0080】活性水素含有化合物(B)の一部として使用できる上記活性水素を有するアミン化合物の代表例としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

① ジエチレントリアミン、ヒドロキシエチルアミノエチルアミン、エチルアミノエチルアミン、メチルアミノプロピルアミンなどの1個の2級アミノ基と1個以上の1級アミノ基を含有するアミン化合物の1級アミノ基を、ケトン、アルデヒド若しくはカルボン酸と例えば1

00~230℃程度の温度で加熱反応させてアルジミン、ケチミン、オキサゾリン若しくはイミダゾリンに変性した化合物；

【0081】② ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ-n-または-i s o-プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミンなどの第2級モノアミン；

③ モノエタノールアミンのようなモノアルカノールアミンとジアルキル(メタ)アクリルアミドとをミカエル付加反応により付加させて得られた第2級アミン含有化合物；

④ モノエタノールアミン、ネオペンタノールアミン、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-ヒドロキシ-2' (アミノプロポキシ)エチルエーテルなどのアルカノールアミンの1級アミノ基をケチミンに変性した化合物；

【0082】活性水素含有化合物(B)の一部として使用できる上記4級塩化剤は、活性水素を有しないヒドラジン誘導体又は第3級アミンはそれ自体ではエポキシ基と反応性を有しないので、これらをエポキシ基と反応可能とするために酸との混合物としたものである。4級塩化剤は、必要に応じて水の存在下でエポキシ基と反応し、エポキシ基含有樹脂と4級塩を形成する。

【0083】4級塩化剤を得るために使用される酸は、酢酸、乳酸などの有機酸、塩酸などの無機酸のいずれでもよい。また、4級塩化剤を得るために使用される活性水素を有しないヒドラジン誘導体としては、例えば3, 6-ジクロロピリダジンなどを、また、第3級アミンとしては、例えば、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリスプロピルアミン、メチルジエタノールアミンなどを挙げることができる。

【0084】皮膜形成有機樹脂(A)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)は、皮膜形成有機樹脂(A)と活性水素含有化合物(B)とを10~300℃、好ましくは50~150℃で約1~8時間程度反応させて得られる。

【0085】この反応は有機溶剤を加えて行ってもよく、使用する有機溶剤の種類は特に限定されない。例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；エタノール、ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの水酸基を含

有するアルコール類やエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等を例示でき、これらの1種又は2種以上を使用することができる。また、これらのなかでエポキシ樹脂との溶解性、塗膜形成性などの面からは、ケトン系又はエーテル系の溶剤が特に好ましい。

【0086】皮膜形成有機樹脂(A)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との配合比率は、固形分の割合で皮膜形成有機樹脂(A)100重量部に対して、活性水素含有化合物(B)を0.5~20重量部、特に好ましくは1.0~10重量部とするのが望ましい。

【0087】また、皮膜形成有機樹脂(A)がエポキシ基含有樹脂(D)である場合には、エポキシ基含有樹脂(D)と活性水素含有化合物(B)との配合比率は、活性水素含有化合物(B)の活性水素基の数とエポキシ基含有樹脂(D)のエポキシ基の数との比率〔活性水素基数/エポキシ基数〕が0.01~10、より好ましくは0.1~8、さらに好ましくは0.2~4とすることが耐食性などの点から適当である。

【0088】また、活性水素含有化合物(B)中における活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)の割合は10~100モル%、より好ましくは30~100モル%、さら好ましくは40~100モル%とすることが適当である。活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)の割合が10モル%未満では有機皮膜に十分な防錆機能を付与することができず、得られる防錆効果は皮膜形成有機樹脂とヒドラジン誘導体を単に混合して使用した場合と大差なくなる。

【0089】本発明では緻密なバリアー皮膜を形成するために、樹脂組成物中に硬化剤を配合し、有機皮膜を加熱硬化させることが望ましい。樹脂組成物皮膜を形成する場合の硬化方法としては、(1)イソシアネートと基体樹脂中の水酸基とのウレタン化反応を利用する硬化方法、(2)メラミン、尿素及びベンゾグアナミンの中から選ばれた1種以上にホルムアルデヒドを反応させてなるメチロール化合物の一部若しくは全部に炭素数1~5の1価アルコールを反応させてなるアルキルエーテル化アミノ樹脂と基体樹脂中の水酸基との間のエーテル化反応を利用する硬化方法、が適当であるが、このうちイソシアネートと基体樹脂中の水酸基とのウレタン化反応を主反応とすることが特に好適である。

【0090】上記(1)の硬化方法で用いるポリイソシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族、脂環族(複素環を含む)又は芳香族イソシアネート化合物、若しくはそれらの化合物を多価アルコールで部分反応させた化合物である。このようなポリイソシアネート化合物としては、例えば以下

のものが例示できる。

① m-又はp-フェニレンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、o-又はp-キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート

【0091】② 上記①の化合物単独又はそれらの混合物と多価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコールなどの2価アルコール類；グリセリン、トリメチロールアロパンなどの3価アルコール；ペンタエリスリトールなどの4価アルコール；ソルビトール、ジペンタエリスリトールなどの6価アルコールなど)との反応生成物であって、1分子中に少なくとも2個のイソシアネートが残存する化合物

これらのポリイソシアネート化合物は、1種を単独で、または2種以上を混合して使用できる。

【0092】また、ポリイソシアネート化合物の保護剤(ブロック剤)としては、例えば、

① メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、

② エチレングリコール及び/又はジエチレングリコールのモノエーテル類、例えば、メチル、エチル、プロピル(n-, iso)、ブチル(n-, iso, sec)などのモノエーテル

③ フェノール、クレゾールなどの芳香族アルコール

④ アセトキシム、メチルエチルケトンオキシムなどのオキシム

などが使用でき、これらの1種又は2種以上と前記ポリイソシアネート化合物とを反応させることにより、少なくとも常温で安定に保護されたポリイソシアネート化合物を得ることができる。

【0093】このようなポリイソシアネート化合物(E)は、硬化剤として皮膜形成有機樹脂(A)に対し、(A)/(E)=95/5~55/45(不揮発分の重量比)、好ましくは(A)/(E)=90/10~65/35の割合で配合するのが適当である。ポリイソシアネート化合物には吸水性があり、これを(A)/(E)=55/45を超えて配合すると有機皮膜の密着性を劣化させてしまう。さらに、有機皮膜上に上塗り塗装を行った場合、未反応のポリイソシアネート化合物が塗膜中に移動し、塗膜の硬化阻害や密着性不良を起こしてしまう。このような観点から、ポリイソシアネート化合物(E)の配合量は(A)/(E)=55/45以下とすることが好ましい。

【0094】なお、皮膜形成有機樹脂(A)は以上のような架橋剤(硬化剤)の添加により十分に架橋するが、さらに低温架橋性を増大させるため、公知の硬化促進触媒を使用することが望ましい。この硬化促進触媒としては、例えば、N-エチルモルホリン、ジブチル錫ジラウレート、ナフテン酸コバルト、塩化第1スズ、ナフテン

酸亜鉛、硝酸ビスマスなどが使用できる。また、例えば皮膜形成有機樹脂(A)にエポキシ基含有樹脂を使用する場合、付着性など若干の物性向上を狙いとして、エポキシ基含有樹脂とともに公知のアクリル、アルキッド、ポリエステルなどの樹脂を混合して用いることもできる。

【0095】本発明では、有機皮膜中に自己補修性発現物質である下記(a)～(f)のうちのいずれかの防錆添加成分(Y)、

- (a) Caイオン交換シリカ及びリン酸塩
- (b) Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素
- (c) カルシウム化合物及び酸化ケイ素
- (d) カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素
- (e) モリブデン酸塩
- (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物

若しくは上記(e)及び/又は(f)に他の成分を配合した防錆添加成分(Y)を添加する。これら成分(a)～(f)による防食機構については先に述べた通りである。

【0096】上記成分(a)、(b)中に含まれるCaイオン交換シリカは、カルシウムイオンを多孔質シリカゲル粉末の表面に固定したもので、腐食環境下でCaイオンが放出されて沈殿膜を形成する。Caイオン交換シリカとしては任意のものをを用いることができるが、平均粒子径が6 μ m以下、望ましくは4 μ m以下のものが好ましく、例えば、平均粒子径が2～4 μ mのものをを用いることができる。Caイオン交換シリカの平均粒子径が6 μ mを超えると耐食性が低下するとともに、塗料組成物中での分散安定性が低下する。

【0097】Caイオン交換シリカ中のCa濃度は1wt%以上、望ましくは2～8wt%であることが好ましい。Ca濃度が1wt%未満ではCa放出による防錆効果が十分に得られない。なお、Caイオン交換シリカの表面積、pH、吸油量については特に限定されない。

【0098】以上のようなCaイオン交換シリカとしては、商品名でW.R.Grace&Co.製のSHIELDDEX C303(平均粒子径2.5～3.5 μ m、Ca濃度3wt%)、SHIELDDEX AC3(平均粒子径2.3～3.1 μ m、Ca濃度6wt%)、SHIELDDEX AC5(平均粒子径3.8～5.2 μ m、Ca濃度6wt%)、富士シリシア化学(株)製のSHIELDEX(平均粒子径3 μ m、Ca濃度6～8wt%)、SHIELDDEX SY710(平均粒子径2.2～2.5 μ m、Ca濃度6.6～7.5wt%)などを用いることができる。

【0099】上記成分(a)、(b)、(d)中に含まれるリン酸塩は、単塩、複塩などの全ての種類の塩を含む。また、それを構成する金属カチオンに限定はなく、

リン酸亜鉛、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウムなどのいずれの金属カチオンでもよい。また、リン酸イオンの骨格や縮合度などにも限定はなく、正塩、二水素塩、一水素塩又は亜リン酸塩のいずれでもよく、さらに、正塩はオルトリン酸塩の他、ポリリン酸塩などの全ての縮合リン酸塩を含む。

【0100】上記成分(c)、(d)中に含まれるカルシウム化合物は、カルシウム酸化物、カルシウム水酸化物、カルシウム塩のいずれでもよく、これらの1種または2種以上を使用できる。また、カルシウム塩の種類にも特に制限はなく、ケイ酸カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどのようなカチオンとしてカルシウムのみを含む単塩のほか、リン酸カルシウム・亜鉛、リン酸カルシウム・マグネシウムなどのようなカルシウムとカルシウム以外のカチオンを含む複塩を使用してもよい。

【0101】上記成分(b)、(c)、(d)中に含まれる酸化ケイ素は、コロイダルシリカ、乾式シリカのいずれでもよい。コロイダルシリカとしては、水系皮膜形成樹脂をベースとする場合には、例えば、商品名で日産化学工業(株)製のスノーテックスO、スノーテックスN、スノーテックス20、スノーテックス30、スノーテックス40、スノーテックスC、スノーテックスS、触媒化成工業(株)製のカタロイドS、カタロイドSI-350、カタロイドSI-40、カタロイドSA、カタロイドSN、旭電化工業(株)製のアデライトAT-20～50、アデライトAT-20N、アデライトAT-300、アデライトAT-300S、アデライトAT20Qなどを用いることができる。

【0102】また、溶剤系皮膜形成樹脂をベースとする場合には、例えば、商品名で日産化学工業(株)製のオルガノシリカゾルMA-ST-M、オルガノシリカゾルIPA-ST、オルガノシリカゾルEG-ST、オルガノシリカゾルE-ST-ZL、オルガノシリカゾルNPC-ST、オルガノシリカゾルDMAC-ST、オルガノシリカゾルDMAC-ST-ZL、オルガノシリカゾルXBA-ST、オルガノシリカゾルMIBK-ST、触媒化成工業(株)製のOSCAL-1132、OSCAL-1232、OSCAL-1332、OSCAL-1432、OSCAL-1532、OSCAL-1632、OSCAL-1722などを用いることができる。

【0103】特に、有機溶剤分散型シリカゾルは、分散性に優れ、ヒュームドシリカよりも耐食性に優れている。また、ヒュームドシリカとしては、例えば、商品名で日本アエロジル(株)製のAEROSIL R971、AEROSIL R812、AEROSIL R811、AEROSIL R974、AEROSIL R202、AEROSIL R805、AEROSIL 130、AEROSIL 200、AEROSIL 300、AEROSIL 300CFなどを用いることができ

る。

【0104】微粒子シリカは、腐食環境下において緻密で安定な亜鉛の腐食生成物の生成に寄与し、この腐食生成物がめっき表面に緻密に形成されることによって、腐食の促進を抑制することができると考えられている。耐食性の観点からは、微粒子シリカは粒子径が5～50 nm、望ましくは5～20 nm、さらに好ましくは5～15 nmのものをを用いるのが好ましい。

【0105】前記成分(e)のモリブデン酸塩は、その骨格、縮合度に限定はなく、例えばオルトモリブデン酸塩、パラモリブデン酸塩、メタモリブデン酸塩などが挙げられる。また、単塩、複塩などの全ての塩を含み、複塩としてはリン酸モリブデン酸塩などが挙げられる。

【0106】上記成分(f)の有機化合物のうち、トリアゾール類としては、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、1H-ベンゾトリアゾールなどが、またチオール類としては、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、2-メルカプトベンツイミダゾールなどが、またチアジアゾール類としては、5-アミノ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾールなどが、またチアゾール類としては、2-N, N-ジエチルチオベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール類などが、またチウラム類としては、テトラエチルチウラムジスルフィドなどが、それぞれ挙げられる。

【0107】上記成分(a)において、Caイオン交換シリカ(a1)とリン酸塩(a2)の配合比は固形分の重量比で(a1)/(a2)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。(a1)/(a2)が1/99未満では、カルシウム溶出量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できない。一方、99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンが十分供給されないため、耐食性が却って低下してしまう。

【0108】上記成分(b)において、Caイオン交換シリカ(b1)とリン酸塩(b2)と酸化ケイ素(b3)の配合比は固形分の重量比で(b1)/(b2)+(b3)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当であり、また(b2)/(b3)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。(b1)/(b2)+(b3)が1/99未満又は(b2)/(b3)が1/99未満では、カルシウム溶出量やリ

ン酸イオン量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できない。一方、(b1)/(b2)+(b3)が99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンやカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されず、また、(b2)/(b3)が99/1を超えると溶出したカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されず、いずれの場合も耐食性が却って低下してしまう。

【0109】上記成分(c)において、カルシウム化合物(c1)と酸化ケイ素(c2)の配合比は固形分の重量比で(c1)/(c2)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。(c1)/(c2)が1/99未満では、カルシウム溶出量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できない。一方、99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されないため、耐食性が却って低下してしまう。

【0110】上記成分(d)において、カルシウム化合物(d1)とリン酸塩(d2)と酸化ケイ素(d3)の配合比は固形分の重量比で(d1)/(d2)+(d3)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当であり、また、(d2)/(d3)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。(d1)/(d2)+(d3)が1/99未満又は(d2)/(d3)が1/99未満では、カルシウム溶出量やリン酸イオン量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できない。一方、(d1)/(d2)+(d3)が99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンやカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されず、また、(d2)/(d3)が99/1を超えると溶出したカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されず、いずれの場合も耐食性が却って低下してしまう。

【0111】上記の防錆添加成分(a)～(f)は、先に述べたように腐食環境下において沈殿効果(成分(a)～(d)の場合)、不動化効果(成分(e)の場合)、吸着効果(成分(f)の場合)により、それぞれ保護皮膜を形成する。特に本発明では、基体樹脂である特定のキレート形成樹脂に上記成分(a)～(f)のいずれかを配合することにより、キレート形成樹脂によるバリア効果と上記成分(a)～(f)による自己補修効果とが複合化することによって極めて優れた防食効果

が発揮される。

【0112】また、上記(a)～(d)、(e)、(f)の各成分によって得られる自己補修効果(上述した3つのタイプの保護皮膜形成効果)からして、より高度な自己補修性を得るには上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した以下のような組み合わせの防錆添加成分(Y)を調整(配合)するのが好ましく、特に、下記(6)及び(7)の場合に最も高度な自己補修性(すなわち、耐白錆性)が得られる。

(1) (e) モリブデン酸塩、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

(2) (e) モリブデン酸塩、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分

【0113】(3) (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

(4) (f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分

(5) (e) モリブデン酸塩、及び(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、を配合した防錆添加成分

【0114】(6) (e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分

(7) (e) モリブデン酸塩、(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分ここで、適用し得るカルシウム化合物、リン酸塩、酸化ケイ素、Caイオン交換シリカについては、先に(a)～(d)の成分に関して述べたものと同様である。

【0115】上記(1)の(e) モリブデン酸塩、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分において、これら(e)、(g)及び(h)の配合比は固形分の重量比で(e)/(g)+(h)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当であり、また(g)/(h)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。

【0116】ここで、(e)/(g)+(h)が1/99未満又は99/1を超えでは、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。また、(g)/(h)が1/99未満ではカルシウム溶出量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できず、一方、99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンやカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されないため、十分な自己補修効果が得られない。

【0117】上記(2)の(e) モリブデン酸塩及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分において、(e)及び(i)の配合比は固形分の重量比で(e)/(i)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。ここで、(e)/(i)が1/99未満又は99/1を超えでは、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。

【0118】上記(3)の(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g) カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h) リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分において、これら(f)、(g)及び(h)の配合比は固形分の重量比で(f)/(g)+(h)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当であり、また、(g)/(h)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。

【0119】ここで、(f)/(g)+(h)が1/99未満又は99/1を超えでは、異なる自己補修効果を複合させることによる効果が十分に得られない。また、(g)/(h)が1/99未満ではカルシウム溶出量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できず、一方、99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要なリン酸イオンやカルシウムを吸着させるのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されないため、十分な自己補修効果が得られない。

【0120】上記(4)の(f) トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物及び(i) Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分において、(f)及び(i)の配合比は固形分の重量比で(f)/(i)=1/99～99/1、好ましくは10/90～90/10、さらに好ましくは20/80～80/20が適当である。ここで、(f)/(i)が1/99未満

又は99/1超えでは、異なる自己補修効果を複合せせることによる効果が十分に得られない。

【0121】上記(5)の(e)モリブデン酸塩、及び(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、を配合した防錆添加成分において、(e)及び(f)の配合比は固形分の重量比で(e)/(f)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当である。ここで、(e)/(f)が1/99未満又は99/1超えでは、異なる自己補修効果を複合せせることによる効果が十分に得られない。

【0122】上記(6)の(e)モリブデン酸塩、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、(g)カルシウム及び/又はカルシウム化合物、及び(h)リン酸塩及び/又は酸化ケイ素、を配合した防錆添加成分において、これら(e)、(f)、(g)及び(h)の配合比は固形分の重量比で(e)/(f)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当であり、(e)/(g)+(h)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当であり、(f)/(g)+(h)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当であり、(g)/(h)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当である。

【0123】ここで、(e)/(f)、(e)/(g)+(h)、(f)/(g)+(h)が、それぞれ1/99未満又は99/1超えでは、異なる自己補修効果を複合せせることによる効果が十分に得られない。また、(g)/(h)が1/99未満ではカルシウム溶出量が少なく、腐食起点を封鎖するだけの保護皮膜を形成できず、一方、99/1を超えると、保護皮膜の形成にとって必要以上の量のカルシウムが溶出するばかりでなく、そのカルシウムと錯形成反応を起こすのに必要な酸化ケイ素が十分に供給されないため、十分な自己補修効果が得られない。

【0124】上記(7)の(e)モリブデン酸塩、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、及び(i)Caイオン交換シリカ、を配合した防錆添加成分において、これら(e)、(f)及び(i)の配合比は固形分の重量比で(e)/(f)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当であり、(e)/(i)=1/99~99/1、好ましく

は10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当であり、(f)/(i)=1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20が適当である。ここで、(e)/(f)、(e)/(i)、(f)/(i)が、それぞれ1/99未満又は99/1超えでは、異なる自己補修効果を複合せせることによる効果が十分に得られない。

【0125】有機樹脂皮膜中での上記防錆添加成分(Y)の配合量(上記成分(a)~(f)のうちのいずれか、若しくは上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した自己補修性発現物質の合計の配合量)は、皮膜形成用の樹脂組成物である反応生成物(X)

(皮膜形成有機樹脂(A)と一部又は全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物)100重量部(固形分)に対して、1~100重量部(固形分)、好ましくは5~80重量部(固形分)、さらに好ましくは10~50重量部(固形分)とする。防錆添加成分(Y)の配合量が1重量部未満では耐食性向上効果が小さい。一方、配合量が100重量部を超えると、耐食性が低下するので好ましくない。

【0126】また、有機皮膜中には上記の防錆添加成分に加えて、腐食抑制剤として、他の酸化物微粒子(例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化アンチモンなど)、リンモリブデン酸塩(例えば、リンモリブデン酸アルミニウムなど)、有機リン酸及びその塩(例えば、フィチン酸、フィチン酸塩、ホスホン酸、ホスホン酸塩、及びこれらの金属塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など)、有機インヒビター(例えば、ヒドラジン誘導体、チオール化合物、ジチオカルバミン酸塩など)などの1種又は2種以上を添加できる。

【0127】有機皮膜中には、さらに必要に応じて、皮膜の加工性を向上させる目的で固形潤滑剤(Z)を配合することができる。本発明に適用できる固形潤滑剤(Z)としては、例えば、以下のようなものが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。。

(1)ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス：例えば、ポリエチレンワックス、合成パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、塩素化炭化水素など

(2)フッ素樹脂微粒子：例えば、ポリフルオロエチレン樹脂(ポリ4フッ化エチレン樹脂など)、ポリフッ化ビニル樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂など

【0128】また、この他にも、脂肪酸アミド系化合物(例えば、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミドなど)、金属石けん類(例えば、ステ

アリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸カルシウムなど）、金属硫化物（例えば、二硫化モリブデン、二硫化タングステンなど）、グラファイト、フッ化黒鉛、窒化ホウ素、ポリアルキレングリコール、アルカリ金属硫酸塩などの1種又は2種以上を用いてもよい。

【0129】以上の固形潤滑剤の中でも、特に、ポリエチレンワックス、フッ素樹脂微粒子（なかでも、ポリ4フッ化エチレン樹脂微粒子）が好適である。ポリエチレンワックスとしては、例えば、ヘキスト社製のセリダスト 9615A、セリダスト 3715、セリダスト 3620、セリダスト 3910、三洋化成（株）製のサンワックス 131-P、サンワックス 161-P、三井石油化学（株）製のケミパール W-100、ケミパール W-200、ケミパール W-500、ケミパール W-800、ケミパール W-950などを用いることができる。

【0130】また、フッ素樹脂微粒子としては、テトラフルオロエチレン微粒子が最も好ましく、例えば、ダイキン工業（株）製のルブロン L-2、ルブロン L-5、三井・デュボン（株）製のMP1100、MP1200、旭アイシーアイフロロポリマーズ（株）製のフルオンディスパージョン AD1、フルオンディスパージョン AD2、フルオン L141J、フルオン L150J、フルオン L155Jなどが好適である。また、これらのなかで、ポリオレフィンワックスとテトラフルオロエチレン微粒子の併用により特に優れた潤滑効果が期待できる。

【0131】有機皮膜中での固形潤滑剤（Z）の配合量は、皮膜形成用の樹脂組成物である反応生成物（X）（皮膜形成有機樹脂（A）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）からなる活性水素含有化合物（B）との反応生成物）100重量部（固形分）に対して、1～80重量部（固形分）、好ましくは3～40重量部（固形分）とする。固形潤滑剤（Z）の配合量が1重量部未満では潤滑効果が乏しく、一方、配合量が80重量部を超えると塗装性が低下するので好ましくない。

【0132】本発明の有機被覆鋼板が有する有機皮膜は、通常、皮膜形成有機樹脂（A）と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体（C）からなる活性水素含有化合物（B）との反応生成物（X）（樹脂組成物）を主成分とし、これに自己補修性発現物質である、（a）Caイオン交換シリカ及びリン酸塩、（b）Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素、（c）カルシウム化合物及び酸化ケイ素、（d）カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、（e）モリブデン酸塩、（f）トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、のうちのいずれか、若しく

は上記（e）及び／又は（f）に他の成分を複合添加した防錆添加成分（Y）が配合され、必要に応じて、固形潤滑剤（Z）及び硬化剤などが添加されるが、さらに必要に応じて、添加剤として、有機着色顔料（例えば、縮合多環系有機顔料、フタロシアニン系有機顔料など）、着色染料（例えば、有機溶剤可溶性アゾ系染料、水溶性アゾ系金属染料など）、無機顔料（例えば、酸化チタンなど）、キレート剤（例えば、チオールなど）、導電性顔料（例えば、亜鉛、アルミニウム、ニッケルなどの金属粉末、リン化鉄、アンチモンドープ型酸化錫など）、カップリング剤（例えば、シランカップリング剤、チタンカップリング剤など）、メラミン・シアヌル酸付加物などの1種又は2種以上を添加することができる。

【0133】また、上記主成分および添加成分を含む皮膜形成用の塗料組成物は、通常、溶媒（有機溶剤及び／又は水）を含有し、さらに必要に応じて中和剤などが添加される。上記有機溶剤としては、上記皮膜形成有機樹脂（A）と活性水素含有化合物（B）との反応生成物（X）を溶解または分散でき、塗料組成物として調整できるものであれば特別な制約なく、例えば、先に例示した種々の有機溶剤を使用することができる。上記中和剤は、皮膜形成有機樹脂（A）を中和して水性化するために必要に応じて配合されるものであり、皮膜形成有機樹脂（A）がカチオン性樹脂である場合には酢酸、乳酸、蟻酸などの酸を中和剤として使用することができる。

【0134】以上述べたような有機皮膜は上記複合酸化物皮膜の上部に形成される。有機皮膜の乾燥膜厚は0.1～5 μm 、好ましくは0.3～3 μm 、さらに好ましくは0.5～2 μm とする。有機皮膜の膜厚が0.1 μm 未満では耐食性が不十分であり、一方、膜厚が5 μm を超えると導電性、加工性が低下する。また、耐食性ととも高度の導電性及びスポット溶接性を得たい場合には、有機皮膜の付着量を0.1 g/m^2 以上、0.5 g/m^2 未満、好ましくは0.15 g/m^2 以上、0.5 g/m^2 未満とすることが適当である。有機皮膜の付着量が0.1 g/m^2 未満では耐食性が不十分であり、一方、付着量が0.5 g/m^2 以上では所望とする極めて高度な導電性及びスポット溶接性が得られない。

【0135】亜鉛めっき鋼板に表面に、表2及び表3のNo. 1の第1層皮膜用組成物からなる本発明条件を満足する複合酸化物皮膜（成分（ α ）と P_2O_5 換算量での成分（ β ）とMg、Mn及びAlの金属換算量での成分（ γ ）の合計付着量：359 mg/m^2 ）を形成し、その上部に表4のNo. 1の第2層皮膜用樹脂組成物（基体樹脂：熱硬化性エポキシ樹脂）の固形分100重量部に対して表5のNo. 15の防錆添加成分を15重量部配合した皮膜用組成物からなる有機皮膜を形成した有機被覆鋼板について、有機皮膜の付着量と耐食性との関係を調べた結果を図1に、同じく有機皮膜の付着量とスポット溶接性との関係を調べた結果を図2に、同じく

有機皮膜の付着量と導電性との関係を調べた結果を図3に、それぞれ示す。なお、耐食性は〔実施例1〕において耐白錆性を評価した複合腐食試験(CCT)を行い、20サイクル後の白錆発生面積率をもとに〔実施例1〕と同様の評価基準で評価した。また、スポット溶接性と導電性については〔実施例2〕と同様の試験を行い、同様の評価基準で評価した。

【0136】図1によれば有機皮膜の付着量が多くなるほどの耐食性は向上し、付着量を 0.1 g/m^2 以上、好ましくは 0.15 g/m^2 以上とすることにより良好な耐食性が得られていることが判る。一方、図2によれば有機皮膜の付着量が 0.5 g/m^2 以上となるとスポット溶接性(スポット連続打点性)が急激に低下し、また、図3によれば有機皮膜の付着量が 0.5 g/m^2 以上となると導電性も急激に悪化していることが判る。以上の理由から、優れた耐食性と特に高度な導電性及びスポット溶接性を得るためには、有機皮膜の付着量を 0.1 g/m^2 以上、 0.5 g/m^2 未満、好ましくは 0.15 g/m^2 以上、 0.5 g/m^2 未満とすることが適当である。

【0137】次に、本発明の有機被覆鋼板の製造方法について説明する。本発明の有機被覆鋼板は、上述した複合酸化物皮膜の構成成分を含む処理液で亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面を処理(処理液を塗布)した後、加熱乾燥させ、次いでその上層に、上述した皮膜形成有機樹脂(A)と一部または全部の化合物が活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)からなる活性水素含有化合物(B)との反応生成物(X)を含み(好ましくは主成分とする)、これに(a)Caイオン交換シリカ及びリン酸塩、(b)Caイオン交換シリカ、リン酸塩及び酸化ケイ素、(c)カルシウム化合物及び酸化ケイ素、(d)カルシウム化合物、リン酸塩及び酸化ケイ素、(e)モリブデン酸塩、(f)トリアゾール類、チオール類、チアジアゾール類、チアゾール類、チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物、のうちのいずれか、若しくは上記(e)及び/又は(f)に他の成分を複合添加した防錆添加成分(Y)が添加され、さらに必要に応じて固形潤滑剤(Z)などが添加された塗料組成物を塗布し、加熱乾燥させることにより製造される。なお、めっき鋼板の表面は、上記処理液を塗布する前に必要に応じてアルカリ脱脂処理し、さらに密着性、耐食性を向上させるために表面調整処理などの前処理を施すことができる。

【0138】亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面を処理液で処理し、複合酸化物皮膜を形成するには、(イ)酸化物微粒子と、(ロ)リン酸及び/又はリン酸化合物と、(ハ)Mg、Mn、Alのうちのいずれかの金属イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む水溶性イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む化合物、前記金属のうちの少なくとも1種を

含む複合化合物からなる群の中から選ばれる1種以上と、を含有し、さらに必要に応じて上述した各添加成分(有機樹脂成分、鉄族金属イオン、腐食抑制剤、その他の添加剤)を添加した処理液(水溶液)で処理し、しかる後加熱乾燥させることが好ましい。

【0139】ここで、上記処理液としては、前記添加成分(イ)のモル濃度、前記添加成分(ロ)のP2O5換算の合計モル濃度、前記添加成分(ハ)の前記金属の金属量換算の合計モル濃度が、モル比(イ)/(ハ) = $0.1 \sim 20$ 、好ましくは $0.1 \sim 10$ 、モル比(ハ)/(ロ) = $0.1 \sim 1.5$ を満足するように調整された処理液を用いる。前記モル比(イ)/(ハ)が 0.1 未満では酸化物微粒子の添加効果が十分に得られず、一方、 20 を超えると酸化物微粒子が皮膜の緻密化を阻害してしまう。また、上記モル比(ハ)/(ロ)が 0.1 未満ではMgなどの金属成分の添加に効果が十分に得られず、一方、 1.5 を超えると、処理液安定性が低下してしまう。

【0140】添加成分(イ)である酸化物微粒子としては酸化ケイ素(SiO_2 微粒子)が最も好ましい。この酸化ケイ素は処理液中で安定な水分散性のシリカ微粒子であればよく、市販のシリカゾルや水分散性のケイ酸オリゴマーなどを用いることができる。但し、ヘキサフルオロケイ酸などのフッ化物は腐食性が強く、人体への影響も大きいので、作業環境への影響などの観点から使用しないことが望ましい。処理液中での酸化物微粒子の添加量(酸化ケイ素の場合は SiO_2 量としての添加量)は $0.001 \sim 3.0$ モル/L、好ましくは $0.05 \sim 1.0$ モル/L、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.5$ モル/Lとするのが適当である。酸化物微粒子の添加量が 0.001 モル/L未満では添加による効果が十分でなく、耐食性が劣る傾向がある。一方、添加量が 3.0 モル/Lを超えると皮膜の耐水性が悪くなり、結果的に耐食性も劣化する傾向がある。

【0141】添加成分(ロ)であるリン酸及び/又はリン酸化合物としては、オルトリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸などのポリリン酸、メタリン酸及びこれらの無機塩(例えば、第一リン酸アルミニウムなど)、亜リン酸、亜リン酸塩、次亜リン酸、次亜リン酸塩などのリン酸含有の化合物が、水溶液中で溶解した際に生じるアニオン、あるいは金属カチオンとの錯イオンとして存在している形態、遊離酸として存在している形態、無機塩として水分散状態で存在している形態など全てを含み、本発明におけるリン酸成分の量は処理液中で存在するこれら全ての形態の合計をP2O5換算として規定する。

【0142】処理液中でのリン酸および/またはリン酸化合物の添加量はP2O5換算で $0.001 \sim 6.0$ モル/L、好ましくは $0.02 \sim 1.0$ モル/L、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.8$ モル/Lとするのが適当である。リン酸及び/又はリン酸化合物の添加量が 0.00

1モル/L未満では添加による効果が十分でなく、耐食性が劣る傾向がある。一方、添加量が6.0モル/Lを超えると過剰のリン酸イオンが湿潤環境においてめっき皮膜と反応し、腐食環境によってはめっき素地の腐食を促進し、変色やシミ状錆発生要因となる。また、添加成分(ロ)としては、耐食性の優れた複合酸化物を得ることができるため、リン酸アンモニウム塩を使用することも有効である。リン酸アンモニウム塩としては、第一リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウムなどの1種または2種以上を用いることが好ましい。

【0143】添加成分(ハ)の処理液中での存在形態は化合物や複合化合物でもよいが、特に優れた耐食性を得るためにはMg、Mn、Alの金属イオン又はMg、Mn、Alの金属が含まれる水溶性イオンの形態が特に好ましい。なお、添加成分(ハ)のイオンを金属塩として供給するために、塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン、ホウ酸イオンなどのアニオンが処理液中に添加されてもよい。本発明におけるMg、Mn、Alの成分の量は処理液中で存在するこれら全ての形態の合計を金属量換算として規定する。処理液中での上記添加成分(ハ)の添加量は、金属量換算の合計で0.001~3.0モル/L、好ましくは0.01~0.5モル/Lとするのが適当である。これらの合計の添加量が0.001モル未満では添加による効果が十分に得られず、一方、添加量が3.0モル/Lを超えると、逆にこれらの成分が皮膜のネットワークを阻害するようになり、緻密な皮膜ができにくくなる。また、金属成分が皮膜から溶出しやすくなり、環境によっては外観が変色するなどの欠陥を生じる。

【0144】処理液中にはさらに、添加成分(ニ)として、Ni、Fe、Coのうちのいずれかの金属イオン、前記金属のうちの少なくとも1種を含む水溶性イオンからなる群の中から選ばれる1種以上を適量添加することができ、このような鉄族金属を添加することにより、鉄族金属を添加しない場合に生じる、湿潤環境下におけるめっき最表層の腐食に起因した黒変現象が回避できる。また、これらの鉄族金属のなかでも特にNiの効果が高く、微量でも優れた効果が認められる。但し、Ni、Coなどの鉄族金属の過剰添加は耐食性劣化につながるため、適量の添加が必要である。

【0145】上記添加成分(ニ)の添加量としては、金属量換算で、金属量換算での添加成分(ハ)1モルに対して1/10000~1モル、望ましくは1/10000~1/100モルの範囲とすることが好ましい。添加成分(ニ)の添加量が添加成分(ハ)1モルに対して1/10000モル未満では添加による効果が十分でなく、一方、添加量が1モルを超えると上記のように耐食性が劣化する。処理液中には、上記添加成分(イ)~(ニ)のほかに、先に述べた皮膜中への添加成分を適量添加してもよい。処理液(水溶液)のpHは0.5~5、好ま

しくは2~4とすることが適当である。処理液がpH0.5未満では処理液の反応性が高くなり過ぎるため皮膜に微細な欠陥部が形成され、耐食性が低下する。一方、処理液がpH5を超えると処理液の反応性が低くなり、めっき皮膜と複合酸化物皮膜との界面の結合が不十分となり、この場合も耐食性が低下する傾向がある。

【0146】めっき鋼板表面に処理液をコーティングする方法としては、塗布方式、浸漬方式、スプレー方式のいずれでもよく、塗布方式ではロールコーター(3ロール方式、2ロール方式など)、スクイズコーター、ダイコーターなどのいずれの塗布手段を用いてもよい。また、スクイズコーターなどによる塗布処理、浸漬処理、スプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。処理液の温度に特別な制約はないが、常温~60℃程度が適当である。常温以下では冷却などのための設備が必要となるため不経済であり、一方、60℃を超えると水分が蒸発し易くなるため処理液の管理が難しくなる。

【0147】上記のように処理液をコーティングした後、通常、水洗することなく加熱乾燥を行うが、本発明で使用する処理液は下地めっき鋼板との反応により難溶性塩を形成するため、処理後に水洗を行ってもよい。コーティングした処理液を加熱乾燥する方法は任意であり、例えば、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などの手段を用いることができる。この加熱乾燥処理は到達板温で50~300℃、望ましくは80~200℃、さらに望ましくは80~160℃の範囲で行うことが好ましい。加熱乾燥温度が50℃未満では皮膜中に水分が多量に残り、耐食性が不十分となる。一方、加熱乾燥温度が300℃を超えると非経済的であるばかりでなく、皮膜に欠陥が生じやすくなり、耐食性が低下する。

【0148】以上のようにして亜鉛系めっき鋼板またはアルミニウム系めっき鋼板の表面に複合酸化物皮膜を形成した後、その上層に有機皮膜形成用の塗料組成物を塗布する。塗料組成物を塗布する方法としては、塗布法、浸漬法、スプレー法などの任意の方法を採用できる。塗布法としては、ロールコーター(3ロール方式、2ロール方式など)、スクイズコーター、ダイコーターなどのいずれの方法を用いてもよい。また、スクイズコーターなどによる塗布処理、浸漬処理またはスプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。

【0149】塗料組成物の塗布後、通常は水洗することなく、加熱乾燥を行うが、塗料組成物の塗布後に水洗工程を実施しても構わない。加熱乾燥処理には、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などを用いることができる。加熱処理は、到達板温で50~350℃、好ましくは80℃~250℃の範囲で行うことが望

ましい。加熱温度が50℃未満では皮膜中の水分が多量に残り、耐食性が不十分となる。また、加熱温度が350℃を超えると非経済的であるばかりでなく、皮膜に欠陥が生じて耐食性が低下するおそれがある。

【0150】本発明は、以上述べたような皮膜を両面または片面に有する鋼板を含むものである。したがって、本発明鋼板の形態としては、例えば、以下のようなものがある。

(1) 片面：めっき皮膜-複合酸化物皮膜-有機皮膜、
片面：めっき皮膜

(2) 片面：めっき皮膜-複合酸化物皮膜-有機皮膜、
片面：めっき皮膜-公知のリン酸塩処理皮膜など

(3) 両面：めっき皮膜-複合酸化物皮膜-有機皮膜

(4) 片面：めっき皮膜-複合酸化物皮膜-有機皮膜、
片面：めっき皮膜-複合酸化物皮膜

(5) 片面：めっき皮膜-複合酸化物皮膜-有機皮膜、
片面：めっき皮膜-有機皮膜

【0151】

【実施例】[実施例1] 表2及び表3に示す第1層皮膜形成用の処理液(皮膜組成物)を調整した。また、第2層皮膜形成用の樹脂組成物(反応生成物)を以下のようにして合成した。

【合成例1】EP828(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量187)1870部とビスフェノールA912部、テトラエチルアンモニウムブロマイド2部、メチルイソブチルケトン300部を四つ口フラスコに仕込み、140℃まで昇温して4時間反応させ、エポキシ当量1391、固形分90%のエポキシ樹脂を得た。このものに、エチレングリコールモノブチルエーテル1500部を加えてから100℃に冷却し、3,5-ジメチルピラゾール(分子量96)を96部とジブチルアミン(分子量129)を129部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチルイソブチルケトン205部を加えて、固形分60%のピラゾール変性エポキシ樹脂を得た。これを樹脂組成物(1)とする。この樹脂組成物(1)は、皮膜形成有機樹脂(A)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)を50mol%含む活性水素含有化合物との反応生成物である。

【0152】[合成例2] EP1007(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量2000)4000部とエチレングリコールモノブチルエーテル2239部を四つ口フラスコに仕込み、120℃まで昇温して1時間で完全にエポキシ樹脂を溶解した。このものを100℃に冷却し、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール(分子量84)を168部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチルイソブチルケトン540部を加えて、固形分60%のトリアゾール変性エポキシ樹脂を得た。これを樹脂組成物(2)とする。この樹脂組成物(2)は、皮膜形成有機樹脂(A)と、活

性水素を有するヒドラジン誘導体(C)を100mol%含む活性水素含有化合物との反応生成物である。

【0153】[合成例3] イソホロンジイソシアネート(イソシアネート当量111)222部とメチルイソブチルケトン34部を四つ口フラスコに仕込み、30~40℃に保ってメチルエチルケトキシム(分子量87)87部を3時間かけて滴下後、40℃に2時間保ち、イソシアネート当量309、固形分90%の部分ブロックイソシアネートを得た。

【0154】次いで、EP828(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量187)1496部とビスフェノールA684部、テトラエチルアンモニウムブロマイド1部、メチルイソブチルケトン241部を四つ口フラスコに仕込み、140℃まで昇温して4時間反応させ、エポキシ当量1090、固形分90%のエポキシ樹脂を得た。このものに、メチルイソブチルケトン1000部を加えてから100℃に冷却し、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール(分子量101)を202部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、上記固形分90%の部分ブロックイソシアネートを230部加え100℃で3時間反応させ、イソシアネート基が消失したことを確認した。さらに、エチレングリコールモノブチルエーテル461部を加えて、固形分60%のトリアゾール変性エポキシ樹脂を得た。これを樹脂組成物(3)とする。この樹脂組成物(3)は、皮膜形成有機樹脂(A)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)を100mol%含む活性水素含有化合物との反応生成物である。

【0155】[合成例4] EP828(油化シェルエポキシ社製、エポキシ当量187)1870部とビスフェノールA912部、テトラエチルアンモニウムブロマイド2部、メチルイソブチルケトン300部を四つ口フラスコに仕込み、140℃まで昇温して4時間反応させ、エポキシ当量1391、固形分90%のエポキシ樹脂を得た。このものに、エチレングリコールモノブチルエーテル1500部を加えてから100℃に冷却し、ジブチルアミン(分子量129)を258部加えて、エポキシ基が消失するまで6時間反応させた後、冷却しながらメチルイソブチルケトン225部を加えて、固形分60%のエポキシアミン付加物を得た。これを樹脂組成物(4)とする。この樹脂組成物(4)は、皮膜形成有機樹脂(A)と、活性水素を有するヒドラジン誘導体(C)を含まない活性水素含有化合物との反応生成物である。

【0156】上記ようにして合成された樹脂組成物(1)~(4)に硬化剤を配合し、表4に示す樹脂組成物(塗料組成物)を作成した。これら塗料組成物には表5(表5-1及び表5-2)に示す防錆添加成分(自己補修性発現物質)、表6に示す固形潤滑剤を適宜配合し、塗料用分散機(サンドグライnder)を用いて必要

時間分散させて所望の塗料組成物とした。

【0157】家電、建材、自動車部品用の有機被覆鋼板を得るため、板厚：0.8mm、表面粗さRa：1.0μmの冷延鋼板に各種亜鉛系めっき又はアルミニウム系めっきを施した表1に示すめっき鋼板を処理原板として用い、このめっき鋼板の表面をアルカリ脱脂処理及び水洗乾燥した後、表2及び表3に示す処理液（皮膜組成物）をロールコーターで塗布し、加熱乾燥させて第1層皮膜を形成させた。この第1層皮膜の膜厚は、処理液の固形分（加熱残分）又は塗布条件（ロールの圧下力、回転速度など）により調整した。次いで、表4に示す塗料組成物をロールコーターにより塗布し、加熱乾燥して第2層皮膜を形成させ、本発明例及び比較例の有機被覆鋼板を製造した。第2層皮膜の膜厚は、塗料組成物の固形分（加熱残分）又は塗布条件（ロールの圧下力、回転速度など）により調整した。

【0158】得られた有機被覆鋼板について、品質性能（皮膜外観、耐白錆性、アルカリ脱脂後の耐白錆性、塗料密着性、加工性）の評価を行った。その結果を第1層皮膜及び第2層皮膜の皮膜構成等とともに表7～表39に示す。有機被覆鋼板の品質性能の評価は以下のようにして行った。

【0159】(1) 皮膜外観

各サンプルについて、皮膜外観の均一性（ムラの有り無し）を目視で評価した。評価基準は、以下の通りである。

○：ムラが全くない均一な外観

△：ムラが若干目立つ外観

×：ムラが目立つ外観

【0160】(2) 耐白錆性

各サンプルについて以下に示す複合腐食試験（CCT）を行い、所定サイクル後の白錆発生面積率で評価した。

〔複合腐食試験（CCT）の1サイクル内容〕

3wt%塩水噴霧試験（30℃；0.5時間）

↓

湿潤試験（30℃、95%RH；1.5時間）

↓

熱風乾燥試験（50℃、20%RH；2.0時間）

↓

熱風乾燥試験（30℃、20%RH；2.0時間）

評価基準は、以下の通りである。

◎：白錆発生なし

○+：白錆発生面積率5%未満

○：白錆発生面積率5%以上、10%未満

○-：白錆発生面積率10%以上、25%未満

△：白錆発生面積率25%以上、50%未満

×：白錆発生面積率50%以上

【0161】(3) アルカリ脱脂後の耐白錆性

各サンプルについて、日本パーカライジング（株）製のアルカリ処理液CLN-364S（60℃、スプレー2分）でアルカリ脱脂を行った後、上記の複合腐食試験（CCT）を行い、所定サイクル後の白錆面積率で評価した。評価基準は、以下の通りである。

◎：白錆発生なし

○+：白錆発生面積率5%未満

○：白錆発生面積率5%以上、10%未満

○-：白錆発生面積率10%以上、25%未満

△：白錆発生面積率25%以上、50%未満

×：白錆発生面積率50%以上

【0162】(4) 塗料密着性

各サンプルについて、メラミン系の焼付塗料（膜厚30μm）を塗装した後、沸水中に2時間浸漬し、直ちに基盤目（1mm間隔で10×10の基盤目）のカットを入れて、粘着テープによる貼着・剥離を行い、塗膜の剥離面積率で評価した。評価基準は以下の通りである。

◎：剥離なし

○：剥離面積率5%未満

△：剥離面積率5%以上、20%未満

×：剥離面積率20%以上

【0163】(5) 加工性

ブランク径φ120mm、ダイス径φ50mmで深絞り成形（無塗油条件）を行い、割れが生ずるまでの成形高さで評価した。評価基準は以下の通りである。

◎：絞り抜け

○：成形高さ30mm以上

△：成形高さ20mm以上、30mm未満

×：成形高さ20mm未満

【0164】

【表1】

表 1

No.	種 類	付着量 (g/m ²)
1	電気亜鉛めっき鋼板	20
2	熔融亜鉛めっき鋼板	60
3	合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (Fe:10wt%)	60
4	熔融 Zn-Al 合金めっき鋼板 (Al:55wt%)	90
5	熔融 Zn-5wt% Al-0.5wt% Mg 合金めっき鋼板	90
6	熔融アルミニウムめっき鋼板 (Al-6wt% Si 合金めっき)	60

【0165】

【表2】

表 2 [第一層皮膜用組成物]

No.	感化物微粒子 (イ)		Mg, Mn, Al (ハ)		リン酸・リン酸化合物 (ロ)		有機樹脂	
	種 類	濃 度 (M/L)	種 類	濃 度 (M/L) *1	種 類	濃 度 (M/L) *2	種 類	濃 度 (g/l)
1	コロイダルシリカ	0.3	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
2	コロイダルシリカ	0.04	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
3	コロイダルシリカ	0.3	Mn	0.10	オルトリン酸	0.50	—	—
4	コロイダルシリカ	0.33	Mn	0.11	オルトリン酸	0.10	—	—
5	コロイダルシリカ	1.8	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
6	コロイダルシリカ	0.3	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	アクリルースチレン系水分散性樹脂	180
7	コロイダルシリカ	0.3	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
8	コロイダルシリカ	0.04	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
9	コロイダルシリカ	0.3	Al	0.10	オルトリン酸	0.50	—	—
10	コロイダルシリカ	0.3	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
11	コロイダルシリカ	0.33	Al	0.11	オルトリン酸	0.10	—	—
12	アルミナゾル	0.3	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
13	コロイダルシリカ	0.3	Mg	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
14	—	—	Mn	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
15	—	—	Al	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
16	—	—	Mg	0.10	オルトリン酸	0.20	—	—
17	コロイダルシリカ	0.3	—	—	オルトリン酸	0.20	—	—
18	コロイダルシリカ	0.3	Mn	0.10	—	—	—	—
19	コロイダルシリカ	0.3	Al	0.10	—	—	—	—
20	コロイダルシリカ	0.3	Mg	0.10	—	—	—	—
21	リチウムシリケート	1.0	—	—	—	—	—	—

*1 Mg, Mn, Al の金属量換算の合計モル濃度

*2 P₂O₅換算の合計モル濃度

【0166】

【表3】

表 3

No.	モル比 (イ)/(ハ)	モル比 (ハ)/(ロ)	本発明条件の適否 *3
1	3.0	0.5	○
2	0.4	0.5	○
3	3.0	0.2	○
4	3.0	1.1	○
5	18.0	0.5	○
6	3.0	0.5	○
7	3.0	0.5	○
8	0.4	0.5	○
9	3.0	0.2	○
10	3.0	1.1	○
11	18.0	0.5	○
12	3.0	0.5	○
13	3.0	0.5	○
14	—	0.5	×
15	—	0.5	×
16	—	0.5	×
17	—	—	×
18	3.0	—	×
19	3.0	—	×
20	3.0	—	×
21	—	—	×

*3 ○：本発明条件を満足する
 ×：本発明条件を満足しない

【0167】

【表4】

表 4

[第二層皮膜用樹脂組成物]

No.	基 体 樹 脂		硬 化 剤		触 媒	本発明条件 の適否
	種類 *1	配合量	種類 *2	配合量		
1	(1)	100 部	A	5 部	ジブチル錫ジラウレート (0.2 部)	満足する
2	(1)	100 部	B	25 部	ジブチル錫ジラウレート (1.0 部)	満足する
3	(1)	100 部	C	25 部	—	満足する
4	(2)	100 部	A	50 部	ジブチル錫ジラウレート (2.0 部)	満足する
5	(2)	100 部	B	50 部	ジブチル錫ジラウレート (3.0 部)	満足する
6	(2)	100 部	C	80 部	ジブチル錫ジラウレート (4.0 部)	満足する
7	(3)	100 部	A	25 部	ナフテン酸コバルト (1.0 部)	満足する
8	(3)	100 部	B	10 部	塩化第一錫 (1.0 部)	満足する
9	(3)	100 部	C	50 部	N-エチルモルホリン (1.0 部)	満足する
10	(1)	100 部	D	25 部	—	満足する
11	(3)	100 部	D	30 部	—	満足する
12	(4)	100 部	B	25 部	ジブチル錫ジラウレート (1.0 部)	満足しない
13	ヒドラジン誘導体水溶液 (3,5-ジメチルピラゾールの 5wt% 水溶液)					満足しない
14	エポキシアミン付加物とヒドラジン誘導体の混合物 (樹脂組成物 No. 12 に 3,5-ジメチルピラゾールを基体樹脂 100 重量部に対して 3 重量部添加し、攪拌したもの)					満足しない

*1 明細書本文に記載の合成例 1～4 で合成された樹脂組成物 (1)～(4)

*2 A：IPDI の MEK オキシムブロック体：武田薬品工業製 “タケネート B-870N”

B：イソシヌレートタイプ：Bayer 社製 “DESMODUR BL-3175”

C：HMDI の MEK オキシムブロック体：旭化成工業製 “デュラネート MF-B80M”

D：イミノ基型メラミン樹脂：三井サイテック製 “サイメル 325”

【0168】

【表5】

表 5-1

No	防錆添加成分 (自己補修性発現物質)			配合比率
	(a) Ca イオン交換シリカ+リン酸塩 (b) Ca イオン交換シリカ+リン酸塩+酸化ケイ素 (c) カルシウム化合物+酸化ケイ素 (d) カルシウム化合物+リン酸塩+酸化ケイ素 (e), (h), (i) その他の成分	(e) モリブデン酸塩	(f) トリアゾール類, チオール類, チアジアゾール類, チアゾール類, チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物	(a)~(d), (g)~(i): (e):(f)
1	Ca イオン交換シリカ+リン酸 Zn (配合比 1:1*1)	—	—	—
2	Ca イオン交換シリカ+リン酸 Zn + シリカ (配合比 1:1:1*1)	—	—	—
3	酸化 Ca + シリカ + トリガリン酸二水素 Al (配合比 1:1:1*1)	—	—	—
4	酸化 Ca + シリカ	—	—	—
5	—	リン酸 Mo 酸 Al	—	—
6	—	リン酸 Mo 酸 CaZn	—	—
7	—	—	5-アミノ-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール類	—
8	—	—	1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール	—
9	—	—	5-アミノ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール類	—
10	—	—	2-メルカプトベンゾチアゾール	—
11	—	—	テトラエチルチウラムジスルフィド	—

*1 質量比

表 5-2

No.	防錆添加成分 (自己相溶性発現物質)			配合比*1
	(a) Ca イオン交換シリカ + リン酸塩 (b) Ca イオン交換シリカ + リン酸塩 + 酸化ケイ素 (c) カルシウム化合物 + 酸化ケイ素 (d) カルシウム化合物 + リン酸塩 + 酸化ケイ素 (g), (h), (i) その他の成分	(e) モリブデン酸塩	(f) トリアゾール類, チオール類, チアジアゾール類, チアゾール類, チウラム類の中から選ばれる1種以上の有機化合物	
12	ケイ酸 Ca + トリポリリン酸二水素 Al (配合比 1 : 1 ± 1)	リン酸 Mo 酸 Al	—	10 : 10 : 0
13	Ca イオン交換シリカ	—	テトラエチルチウラムジスルフィド	10 : 0 : 10
14	—	リン酸 Mo 酸 Al	テトラエチルチウラムジスルフィド	0 : 10 : 10
15	ケイ酸 Ca + トリポリリン酸二水素 Al (配合比 1 : 1 ± 1)	リン酸 Mo 酸 Al	テトラエチルチウラムジスルフィド	10 : 10 : 10
16	酸化 Ca + シリカ (配合比 1 : 1 ± 1)	リン酸 Mo 酸 Al	—	10 : 10 : 0
17	Ca イオン交換シリカ	リン酸 Mo 酸 Al	—	10 : 10 : 0
18	酸化 Ca + リン酸 Zn (配合比 1 : 1 ± 1)	—	テトラエチルチウラムジスルフィド	10 : 0 : 10
19	酸化 Ca + シリカ (配合比 1 : 1 ± 1)	—	テトラエチルチウラムジスルフィド	10 : 0 : 10
20	酸化 Ca + シリカ (配合比 1 : 1 ± 1)	リン酸 Mo 酸 Al	テトラエチルチウラムジスルフィド	10 : 10 : 10
21	Ca イオン交換シリカ	リン酸 Mo 酸 Al	テトラエチルチウラムジスルフィド	10 : 10 : 10

*1 重量比

【0169】

【表6】

表 6

〔固形潤滑剤〕

No.	種 類	商 品 名
1	ポリエチレンワックス	日本精糖鋼製 “LUVAX1151”
2	ポリエチレンワックス	セリダスト鋼製 “3620”
3	ポリエチレンワックス	三井石油化学鋼製 “ケミパール W-100”
4	テトラフルオロエチレン樹脂	三井・デュポン鋼製 “MP1100”
5	テトラフルオロエチレン樹脂	ダイキン工業鋼製 “L-2”
6	No. 1 と No. 4 の混合物 (混合比 = 1 : 1)	—

【0170】下記の表7～表39において、表中に記載してある *1～*7 は以下のような内容を示す。

*1: 表1に記載のめっき鋼板No.

*2: 表2及び表3に記載の第1層皮膜用組成物No.

*3: 成分(β)はP₂O₅換算の付着量、成分(γ)はMg, Mn, Alの金属量換算の付着量

*4: 表4に記載の第2層皮膜用樹脂組成物No.

*5: 表5に記載の防錆添加成分No.

*6: 表6に記載の固形潤滑剤No.

【0171】

*7: 樹脂組成物の固形分100重量部に対する配合量
(重量部)

【表7】

表 7

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮膜組成物 *1	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合計付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
1	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
2	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
3	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
4	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
5	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
6	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
7	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
8	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
9	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
10	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
11	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
12	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
13	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
14	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

【0172】

【表8】

表 8

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(X)		乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
1	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
2	2	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
3	3	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
4	4	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
5	5	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
6	6	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
7	7	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
8	8	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
9	9	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
10	10	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
11	11	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
12	12	15	15	—	—	140	1.0	比較例
13	13	15	15	—	—	140	1.0	比較例
14	14	15	15	—	—	140	1.0	比較例

【0173】

【表9】

表 9

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
1	○	◎	◎	◎	—	本発明例
2	○	◎	◎	◎	—	本発明例
3	○	◎	◎	◎	—	本発明例
4	○	◎	◎	◎	—	本発明例
5	○	◎	◎	◎	—	本発明例
6	○	◎	◎	◎	—	本発明例
7	○	◎	◎	◎	—	本発明例
8	○	◎	◎	◎	—	本発明例
9	○	◎	◎	◎	—	本発明例
10	○	◎	◎	◎	—	本発明例
11	○	◎	◎	◎	—	本発明例
12	○	△	×	◎	—	比較例
13	○	×	×	×	—	比較例
14	○	△	×	◎	—	比較例

【0174】

【表10】

表 10

No.	め つ き 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組 成 物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μ m)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付 着 量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
15	1	2	140	0.3	344	30	245	69	0.4	0.5	本発明例
16	1	3	140	0.3	363	90	245	28	3.0	0.2	本発明例
17	1	4	140	0.3	360	200	99	61	3.0	1.1	本発明例
18	1	5	140	0.3	358	290	53	15	18.0	0.5	本発明例
19	1	6	140	0.3	600	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
20	1	7	140	0.3	358	160	174	24	3.0	0.5	本発明例
21	1	8	140	0.3	360	35	286	39	0.4	0.5	本発明例
22	1	9	140	0.3	349	90	245	14	3.0	0.2	本発明例
23	1	10	140	0.3	362	220	109	33	3.0	1.1	本発明例
24	1	11	140	0.3	362	300	54	8	18.0	0.5	本発明例

【0175】

【表11】

表 11

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分 (Y)		固形潤滑剤 (Z)		乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μ m)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
15	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
16	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
17	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
18	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
19	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
20	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
21	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
22	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
23	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
24	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例

【0176】

【表12】

表 12

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
15	○	◎	◎	◎	—	本発明例
16	○	◎	◎	◎	—	本発明例
17	○	◎	◎	◎	—	本発明例
18	○	◎	◎	◎	—	本発明例
19	○	◎	◎	◎	—	本発明例
20	○	◎	◎	◎	—	本発明例
21	○	◎	◎	◎	—	本発明例
22	○	◎	◎	◎	—	本発明例
23	○	◎	◎	◎	—	本発明例
24	○	◎	◎	◎	—	本発明例

【0177】

【表13】

表 13

No.	めつき鋼板	第 一 層 皮 膜									区 分
		皮 膜組成物 *1	乾燥温度 (℃) *2	膜厚 (μm) *3	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
25	1	12	140	0.3	358	160	174	24	3.0	0.5	本発明例
26	1	13	140	0.3	355	160	174	21	3.0	0.5	本発明例
27	1	14	140	0.3	362	—	283	79	—	0.5	比較例
28	1	15	140	0.3	360	—	316	44	—	0.5	比較例
29	1	16	140	0.3	355	—	316	39	—	0.5	比較例
30	1	17	140	0.3	358	334	24	—	—	—	比較例
31	1	18	140	0.3	353	270	—	83	3.0	—	比較例
32	1	19	140	0.3	357	310	—	47	3.0	—	比較例
33	1	20	140	0.3	363	320	—	43	3.0	—	比較例
34	1	21	140	0.3	360	—	—	—	—	—	比較例

【0178】

【表14】

表 14

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥溫度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
25	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
26	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
27	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
28	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
29	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
30	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
31	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
32	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
33	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
34	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例

【0179】

【表15】

表 15

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	密着性	加工性	
25	○	○+	○+	◎	—	本発明例
26	○	○	○	○	—	本発明例
27	○	△	△	△	—	比較例
28	○	△	△	△	—	比較例
29	○	△	△	△	—	比較例
30	○	△	△	○	—	比較例
31	○	△	×	○	—	比較例
32	○	△	×	○	—	比較例
33	○	△	×	○	—	比較例
34	○	△	×	△	—	比較例

【0180】

【表16】

表 16

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
35	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
36	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
37	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
38	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
39	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
40	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
41	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
42	2	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
43	3	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
44	4	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
45	5	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
46	6	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0181】

【表17】

表 17

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
35	1	—	—	—	—	140	1.0	比較例
36	1	15	1	—	—	140	1.0	本発明例
37	1	15	5	—	—	140	1.0	本発明例
38	1	15	25	—	—	140	1.0	本発明例
39	1	15	50	—	—	140	1.0	本発明例
40	1	15	100	—	—	140	1.0	本発明例
41	1	15	150	—	—	140	1.0	比較例
42	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
43	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
44	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
45	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
46	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例

【0182】

【表18】

表 18

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
35	○	△	△	◎	—	比較例
36	○	○	○	◎	—	本発明例
37	○	○+	○+	◎	—	本発明例
38	○	◎	◎	◎	—	本発明例
39	○	◎	◎	◎	—	本発明例
40	○	○	○	◎	—	本発明例
41	○	△	△	◎	—	比較例
42	○	◎	◎	◎	—	本発明例
43	○	◎	◎	◎	—	本発明例
44	○	◎	◎	◎	—	本発明例
45	○	◎	◎	◎	—	本発明例
46	○	◎	◎	◎	—	本発明例

【0183】

【表19】

表 19

No.	め つき 鋼 板 *1	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組 成 物 *2	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)／(γ) *3	(γ)／(β) *3	
47	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
48	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
49	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
50	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
51	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
52	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
53	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
54	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
55	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
56	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

【0184】

【表20】

表 20

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
47	1	15	15	—	—	140	0.001	比較例
48	1	15	15	—	—	140	0.1	本発明例
49	1	15	15	—	—	140	0.5	本発明例
50	1	15	15	—	—	140	0.7	本発明例
51	1	15	15	—	—	140	2.0	本発明例
52	1	15	15	—	—	140	2.5	本発明例
53	1	15	15	—	—	140	3.0	本発明例
54	1	15	15	—	—	140	4.0	本発明例
55	1	15	15	—	—	140	5.0	本発明例
56	1	15	15	—	—	140	20.0	比較例

【0185】

【表21】

表 2 1

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
47	○	×	×	△	—	比較例
48	○	○—	○—	◎	—	本発明例
49	○	○	○	◎	—	本発明例
50	○	○+	○+	◎	—	本発明例
51	○	◎	◎	◎	—	本発明例
52	○	◎	◎	◎	—	本発明例
53	○	◎	◎	◎	—	本発明例
54	○	◎	◎	◎	—	本発明例
55	○	◎	◎	◎	—	本発明例
56	○	◎	◎	◎	—	比較例

※1 溶接不可能

【0186】

【表22】

表 2 2

No.	め つき 銅 板 *1	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物 *2	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
57	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
58	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
59	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
60	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
61	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
62	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
63	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
64	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
65	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
66	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

【0187】

【表23】

表 23

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物	防錆添加成分 (Y)		固形潤滑剤 (Z)		乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *4	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
57	1	15	15	—	—	40	1.0	比較例
58	1	15	15	—	—	50	1.0	本発明例
59	1	15	15	—	—	80	1.0	本発明例
60	1	15	15	—	—	120	1.0	本発明例
61	1	15	15	—	—	180	1.0	本発明例
62	1	15	15	—	—	200	1.0	本発明例
63	1	15	15	—	—	230	1.0	本発明例
64	1	15	15	—	—	250	1.0	本発明例
65	1	15	15	—	—	350	1.0	本発明例
66	1	15	15	—	—	380	1.0	比較例

【0188】

【表24】

表 24

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	密 装 密着性	加 工 性	
57	○	×	×	×	—	比較例
58	○	○—	○—	○	—	本発明例
59	○	○	○—	○+	—	本発明例
60	○	◎	○	◎	—	本発明例
61	○	◎	◎	◎	—	本発明例
62	○	◎	◎	◎	—	本発明例
63	○	◎	◎	◎	—	本発明例
64	○	◎	◎	◎	—	本発明例
65	○	◎	◎	◎	—	本発明例
66	○	△	△	◎	—	比較例

【0189】

【表25】

表 25

No.	め つき 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
67	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
68	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
69	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
70	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
71	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
72	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
73	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
74	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
75	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
76	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
77	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
78	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
79	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
80	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0190】

【表26】

表 26

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μ m)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
67	1	1	15	—	—	140	1.0	本発明例
68	1	2	15	—	—	140	1.0	本発明例
69	1	3	15	—	—	140	1.0	本発明例
70	1	4	15	—	—	140	1.0	本発明例
71	1	5	15	—	—	140	1.0	本発明例
72	1	6	15	—	—	140	1.0	本発明例
73	1	7	15	—	—	140	1.0	本発明例
74	1	8	15	—	—	140	1.0	本発明例
75	1	9	15	—	—	140	1.0	本発明例
76	1	10	15	—	—	140	1.0	本発明例
77	1	11	15	—	—	140	1.0	本発明例
78	1	12	15	—	—	140	1.0	本発明例
79	1	13	15	—	—	140	1.0	本発明例
80	1	14	15	—	—	140	1.0	本発明例

【0191】

【表27】

表 27

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
67	○	○	○	◎	—	本発明例
68	○	○	○	◎	—	本発明例
69	○	○	○	◎	—	本発明例
70	○	○	○	◎	—	本発明例
71	○	○	○	◎	—	本発明例
72	○	○	○	◎	—	本発明例
73	○	○	○	◎	—	本発明例
74	○	○	○	◎	—	本発明例
75	○	○	○	◎	—	本発明例
76	○	○	○	◎	—	本発明例
77	○	○	○	◎	—	本発明例
78	○	○+	○+	◎	—	本発明例
79	○	○+	○+	◎	—	本発明例
80	○	○+	○+	◎	—	本発明例

【0192】

【表28】

表 28

No.	めつき鋼板	第一層皮膜										区 分
		皮 膜組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比			
					合 計付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3		
82	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
83	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
84	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
85	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
86	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
87	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
88a	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
88b	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
88c	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
88d	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
88e	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
88f	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
88g	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
89	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	
90	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例	

【0193】

【表29】

表 29

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 溫度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
82	1	16	15	—	—	140	1.0	本発明例
83	1	17	15	—	—	140	1.0	本発明例
84	1	18	15	—	—	140	1.0	本発明例
85	1	19	15	—	—	140	1.0	本発明例
86	1	20	15	—	—	140	1.0	本発明例
87	1	21	15	—	—	140	1.0	本発明例
88a	1	1	15	1	10	140	1.0	本発明例
88b	1	5	15	1	10	140	1.0	本発明例
88c	1	7	15	1	10	140	1.0	本発明例
88d	1	12	15	1	10	140	1.0	本発明例
88e	1	13	15	1	10	140	1.0	本発明例
88f	1	14	15	1	10	140	1.0	本発明例
88g	1	15	15	1	10	140	1.0	本発明例
89	1	1	15	2	10	140	1.0	本発明例
90	1	1	15	3	10	140	1.0	本発明例

【0194】

【表30】

表 30

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
82	○	○+	○+	◎	—	本発明例
83	○	○+	○+	◎	—	本発明例
84	○	○+	○+	◎	—	本発明例
85	○	○+	○+	◎	—	本発明例
86	○	◎	◎	◎	—	本発明例
87	○	◎	◎	◎	—	本発明例
88a	○	○	○	◎	◎	本発明例
88b	○	○	○	◎	◎	本発明例
88c	○	○	○	◎	◎	本発明例
88d	○	○+	○+	◎	◎	本発明例
88e	○	○+	○+	◎	◎	本発明例
88f	○	○+	○+	◎	◎	本発明例
88g	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
89	○	○	○	◎	◎	本発明例
90	○	○	○	◎	◎	本発明例

【0195】

【表31】

表 3 1

No.	めつき鋼板	第 一 層 皮 膜									区 分
		皮 膜組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
91	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
92	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
93	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
94	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
95	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
96	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
97	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
98	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

【0196】

【表32】

表 3 2

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
91	1	15	15	4	10	140	1.0	本発明例
92	1	15	15	5	10	140	1.0	本発明例
93	1	15	15	6	10	140	1.0	本発明例
94	1	15	15	1	1	140	1.0	本発明例
95	1	15	15	1	3	140	1.0	本発明例
96	1	15	15	1	40	140	1.0	本発明例
97	1	15	15	1	80	140	1.0	本発明例
98	1	15	15	1	100	140	1.0	比較例

【0197】

【0198】

【表33】

【表34】

表 3 3

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加工 性	
91	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
92	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
93	○	◎	◎	○	◎	本発明例
94	○	◎	◎	◎	○	本発明例
95	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
96	○	◎	◎	◎	◎	本発明例
97	○	◎	◎	○	◎	本発明例
98	○	◎	◎	×	◎	比較例

表 3 4

No.	めつき鋼板 *1	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物 *2	乾燥 温度 (℃) *2	膜厚 (μm) *3	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
99	1	1	140	0.001	1.2	0.5	0.5	0.2	3.0	0.5	比較例
100	1	1	140	0.005	6	2.5	2.5	1	3.0	0.5	本発明例
101	1	1	140	0.01	12	5	5	2	3.0	0.5	本発明例
102	1	1	140	0.1	120	51	54	15	3.0	0.5	本発明例
103	1	1	140	0.5	599	250	272	77	3.0	0.5	本発明例
104	1	1	140	1.0	1197	500	544	153	3.0	0.5	本発明例
105	1	1	140	2	2395	1000	1089	306	3.0	0.5	本発明例
106	1	1	140	3	3591	1500	1633	458	3.0	0.5	本発明例
107	1	1	140	5	5986	2500	2722	764	3.0	0.5	比較例

【0199】

【表35】

表 3 5

No.	第二層皮膜						区 分	
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)		膜厚 (μ m)
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
99	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
100	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
101	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
102	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
103	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
104	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
105	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
106	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
107	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例

【0200】

【表36】

表 3 6

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
99	○	×	×	◎	—	比較例
100	○	○—	○—	◎	—	本発明例
101	○	○	○	◎	—	本発明例
102	○	○+	○+	◎	—	本発明例
103	○	◎	◎	◎	—	本発明例
104	○	◎	◎	◎	—	本発明例
105	○	◎	◎	◎	—	本発明例
106	○	◎	◎	◎	—	本発明例
107	○	◎	◎	◎	—	比較例

※ 1

※ 1 溶接が不可能

【0201】

【表37】

表 3 7

No.	め つ き 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
108	1	1	30	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
109	1	1	50	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
110	1	1	80	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
111	1	1	120	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
112	1	1	180	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
113	1	1	200	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
114	1	1	300	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
115	1	1	350	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例

【0202】

【表38】

表 3 8

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度	膜厚	
		種類 *4	配合量 *5	種類 *6	配合量 *7			
108	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例
109	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
110	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
111	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
112	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
113	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
114	1	15	15	—	—	140	1.0	本発明例
115	1	15	15	—	—	140	1.0	比較例

【0203】

【表39】

表 39

No.	性 能					区 分
	外観	耐白錆性 CCT 50 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 50 サイクル後	塗 装 密着性	加 工 性	
108	○	×	×	×	—	比較例
109	○	○—	○—	○	—	本発明例
110	○	◎	◎	◎	—	本発明例
111	○	◎	◎	◎	—	本発明例
112	○	◎	◎	◎	—	本発明例
113	○	◎	◎	◎	—	本発明例
114	○	◎	◎	◎	—	本発明例
115	○	×	×	◎	—	比較例

【0204】〔実施例2〕家電、建材、自動車部品用の有機被覆鋼板を得るため、板厚：0.8mm、表面粗さRa：1.0μmの冷延鋼板に各種亜鉛めっき又はアルミニウムめっきを施した表1に示すめっき鋼板を処理原板として用い、このめっき鋼板の表面をアルカリ脱脂処理及び水洗乾燥した後、表2及び表3に示す処理液（皮膜組成物）をロールコーターで塗布し、加熱乾燥させて第1層皮膜を形成させた。この第1層皮膜の付着量は、処理液の固形分（加熱残分）又は塗布条件（ロールの圧下力、回転速度など）により調整した。次いで、表4に示す塗料組成物をロールコーターにより塗布し、加熱乾燥して第2層皮膜を形成させ、本発明例及び比較例の有機被覆鋼板を製造した。第2層皮膜の付着量は、塗料組成物の固形分（加熱残分）又は塗布条件（ロールの圧下力、回転速度など）により調整した。

【0205】得られた有機被覆鋼板について、品質性能（皮膜外観、耐白錆性、アルカリ脱脂後の耐白錆性、塗料密着性、加工性、スポット溶接性、導電性）の評価を

行った。その結果を第1層皮膜及び第2層皮膜の皮膜構成等とともに表40～表57に示す。有機被覆鋼板のスポット溶接性と導電性の評価は以下のようにして行い、その他の性能の評価は〔実施例1〕と同様とした。

【0206】(6) スポット溶接性

板厚1.2mmの試験片を用いて、上電極CR型（元径16mm、先端径5.4mm）、下電極F型（先端径16mm）、加圧力300kg、通電時間13サイクル（60Hz）の条件下で、スポット溶接性の連続打点試験を行い、ナゲット径が4.4mmよりも小さくなった場合を溶接打点の限界とし、下記により評価した。

◎：連続打点3000点以上

○：連続打点1000点以上、3000点未満

△：連続打点500点以上、1000点未満

×：連続打点500点未満

【0207】(7) 導電性（表面抵抗値）

4探針法抵抗率計（三菱化学（株）製「ロレスタAP」）を用いて、試験片の表面抵抗を測定し、下記により評価した。

◎：表面抵抗値 $10^{-4}\Omega$ 以下

○：表面抵抗値 $10^{-4}\Omega$ 超、 $10^{-3}\Omega$ 以下

△：表面抵抗値 $10^{-3}\Omega$ 超、 $10^2\Omega$ 以下

×：表面抵抗値 $10^2\Omega$ 超

【0208】下記の表40～表57において、表中に記載してある*1～*7は以下のような内容を示す。

*1：表1に記載のめっき鋼板No.

*2：表2及び表3に記載の第1層皮膜用組成物No.

*3：成分（β）は P_2O_5 換算の付着量、成分（γ）はMg、Mn、Alの金属量換算の付着量

*4：表4に記載の第2層皮膜用樹脂組成物No.

*5：表5に記載の防錆添加成分No.

*6：表6に記載の固形潤滑剤No.

*7：樹脂組成物の固形分100重量部に対する配合量（重量部）

【0209】

【表40】

表 40

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
1	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
2	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
3	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
4	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
5	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
6	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
7	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
8	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
9	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
10	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
11	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0210】

【表41】

表 41

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 溫度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
1	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
2	2	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
3	3	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
4	4	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
5	5	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
6	6	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
7	7	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
8	8	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
9	9	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
10	10	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
11	11	15	15	—	—	140	0.3	本発明例

【0211】

【表42】

表 4 2

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接 性	導 電 性	加 工 性	
1	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
2	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
3	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
4	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
5	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
6	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
7	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
8	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
9	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
10	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
11	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例

【0212】

【表43】

表 4 3

No.	めつき鋼板 *1	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物 *2	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
12	1	2	140	0.3	344	30	245	69	0.4	0.5	本発明例
13	1	3	140	0.3	363	90	245	28	3.0	0.2	本発明例
14	1	4	140	0.3	360	200	99	61	3.0	1.1	本発明例
15	1	5	140	0.3	358	290	53	15	18.0	0.5	本発明例
16	1	6	140	0.3	600	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
17	1	7	140	0.3	358	160	174	24	3.0	0.5	本発明例
18	1	8	140	0.3	360	35	286	39	0.4	0.5	本発明例
19	1	9	140	0.3	349	90	245	14	3.0	0.2	本発明例
20	1	10	140	0.3	362	220	109	33	3.0	1.1	本発明例
21	1	11	140	0.3	362	300	54	8	18.0	0.5	本発明例
22	1	12	140	0.3	358	160	174	24	3.0	0.5	本発明例
23	1	13	140	0.3	355	160	174	21	3.0	0.5	本発明例

【0213】

【表44】

表 4 4

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 溫度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
12	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
13	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
14	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
15	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
16	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
17	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
18	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
19	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
20	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
21	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
22	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
23	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例

【0214】

【表45】

表 4 5

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接 性	導 電 性	加 工 性	
12	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
13	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
14	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
15	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
16	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
17	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
18	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
19	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
20	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
21	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
22	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
23	○	○	○	○	◎	◎	—	本発明例

【0215】

【表46】

表 46

No.	めつき鋼板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3	
24	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	比較例
25	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
26	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
27	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
28	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
29	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
30	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
31	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0216】

【表47】

表 47

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
24	1	15	15	—	—	140	0.01	比較例
25	1	15	15	—	—	140	0.1	本発明例
26	1	15	15	—	—	140	0.15	本発明例
27	1	15	15	—	—	140	0.2	本発明例
28	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
29	1	15	15	—	—	140	0.4	本発明例
30	1	15	15	—	—	140	0.49	本発明例
31	1	15	15	—	—	140	0.5	本発明例

【0217】

【表48】

表 48

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接 性	導 電 性	加 工 性	
24	○	×	×	△	◎	◎	—	比較例
25	○	(.)	○	◎	◎	◎	—	本発明例
26	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
27	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
28	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
29	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
30	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
31	○	◎	◎	◎	△	△	—	本発明例

【0218】

【表49】

表 49

No.	めつき銅板	第一層皮膜									区 分
		皮膜組成物	乾燥温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量				皮膜成分のモル比		
					合計付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
32	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
33	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
34	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
35	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
36	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
37	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
38	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
39	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
40	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
41	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
42	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
43	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
44	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
45	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0219】

【表50】

表 50

No.	第二層皮膜							区 分
	樹 脂 組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥 温度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
32	1	1	15	—	—	140	0.3	本発明例
33	1	2	15	—	—	140	0.3	本発明例
34	1	3	15	—	—	140	0.3	本発明例
35	1	4	15	—	—	140	0.3	本発明例
36	1	5	15	—	—	140	0.3	本発明例
37	1	6	15	—	—	140	0.3	本発明例
38	1	7	15	—	—	140	0.3	本発明例
39	1	8	15	—	—	140	0.3	本発明例
40	1	9	15	—	—	140	0.3	本発明例
41	1	10	15	—	—	140	0.3	本発明例
42	1	11	15	—	—	140	0.3	本発明例
43	1	12	15	—	—	140	0.3	本発明例
44	1	13	15	—	—	140	0.3	本発明例
45	1	14	15	—	—	140	0.3	本発明例

【0220】

【表51】

表 5 1

No	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接性	導 電性	加 工性	
32	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
33	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
34	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
35	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
36	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
37	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
38	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
39	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
40	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
41	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
42	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
43	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
44	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
45	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例

【0221】

【表52】

表 5 2

No.	め つき 鋼 板	第一層皮膜									区 分
		皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μm)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比		
					合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ)	(γ)/(β)	
									*3	*3	
46	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
47	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
48	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
49	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
50	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
51	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例
52	1	1	140	0.3	359	150	163	46	3.0	0.5	本発明例

【0222】

【表53】

表 53

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
46	1	16	15	—	—	140	0.3	本発明例
47	1	17	15	—	—	140	0.3	本発明例
48	1	18	15	—	—	140	0.3	本発明例
49	1	19	15	—	—	140	0.3	本発明例
50	1	20	15	—	—	140	0.3	本発明例
51	1	21	15	—	—	140	0.3	本発明例
52	1	15	15	1	10	140	0.3	本発明例

【0223】

【表54】

表 54

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接 性	導 電 性	加 工 性	
46	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
47	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
48	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
49	○	○+	○+	◎	◎	◎	—	本発明例
50	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
51	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
52	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本発明例

【0224】

【表55】

表 55

めつき鋼板 No.	第一層皮膜									区 分	
	皮 膜 組成物	乾燥 温度 (℃)	膜厚 (μ m)	皮膜付着量 *3				皮膜成分のモル比			
				合 計 付着量 (mg/m ²)	成分(α) (mg/m ²)	成分(β) (mg/m ²)	成分(γ) (mg/m ²)	(α)/(γ) *3	(γ)/(β) *3		
*1	*2	(℃)	(μ m)								
53	1	1	140	0.001	1.2	0.5	0.5	0.2	3.0	0.5	比較例
54	1	1	140	0.005	6	2.5	2.5	1	3.0	0.5	本発明例
55	1	1	140	0.01	12	5	5	2	3.0	0.5	本発明例
56	1	1	140	0.1	120	51	54	15	3.0	0.5	本発明例
57	1	1	140	0.5	599	250	272	77	3.0	0.5	本発明例
58	1	1	140	1.0	1197	500	544	153	3.0	0.5	本発明例

【0225】

【表56】

表 56

No.	第二層皮膜							区 分
	樹脂組成物 *4	防錆添加成分(Y)		固形潤滑剤(Z)		乾燥温度 (℃)	付着量 (g/m ²)	
		種類 *5	配合量 *7	種類 *6	配合量 *7			
53	1	15	15	—	—	140	0.3	比較例
54	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
55	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
56	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
57	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例
58	1	15	15	—	—	140	0.3	本発明例

【0226】

【表57】

表 57

No.	性 能							区 分
	外観	耐白錆性 CCT 20 サイクル後	アルカリ脱脂 後の耐白錆性 CCT 20 サイクル後	塗 装 密着性	溶 接 性	導 電 性	加 工 性	
53	○	×	×	◎	◎	◎	—	比較例
54	○	○ -	○ -	◎	◎	◎	—	本発明例
55	○	○	○	◎	◎	◎	—	本発明例
56	○	○ +	○ +	◎	◎	◎	—	本発明例
57	○	◎	◎	◎	◎	◎	—	本発明例
58	○	◎	◎	◎	△	△	—	本発明例

【0227】

【発明の効果】以上述べたように本発明の有機被覆鋼板は、製造時の処理液や製品の皮膜成分中に6価クロムを全く含まず、しかも建材、家電、自動車等の用途の有機被覆鋼板として高度の耐食性を有し、また、皮膜外観、塗料密着性等にも優れている。また、第1層皮膜と第2層皮膜の付着量を特定の範囲に規制することにより、製品のノイズ対策から厳しい導電性が要求され、且つシャシーの組み立て工程などにおいて高い生産性を得る必要から高度のスポット溶接性が要求されるOA機器、AV機器などの素材として好適な、優れた耐食性と高度な導電性及びスポット溶接性を兼ね備えた有機被覆鋼板を得ることができる。

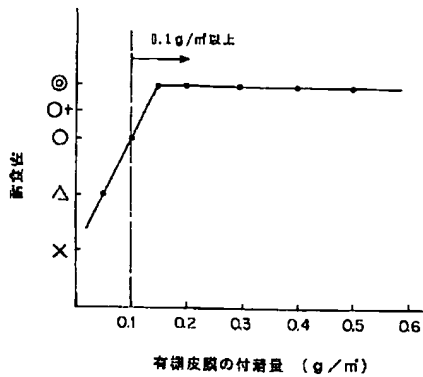
【図面の簡単な説明】

【図1】亜鉛めっき鋼板に表面に本発明条件を満足する複合酸化物皮膜を形成し、その上部に構成成分が本発明条件を満足する有機皮膜を形成した有機被覆鋼板について、有機皮膜の付着量と耐食性との関係を示したグラフ

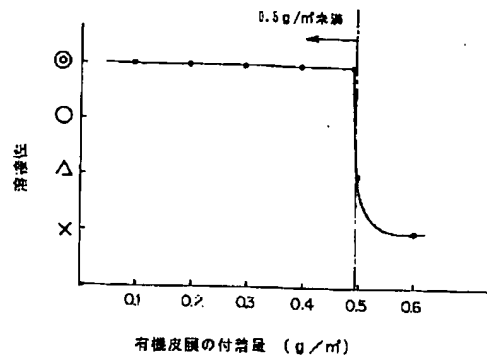
【図2】亜鉛めっき鋼板に表面に本発明条件を満足する複合酸化物皮膜を形成し、その上部に構成成分が本発明条件を満足する有機皮膜を形成した有機被覆鋼板について、有機皮膜の付着量とスポット溶接性との関係を示したグラフ

【図3】亜鉛めっき鋼板に表面に本発明条件を満足する複合酸化物皮膜を形成し、その上部に構成成分が本発明条件を満足する有機皮膜を形成した有機被覆鋼板について、有機皮膜の付着量と導電性との関係を示したグラフ

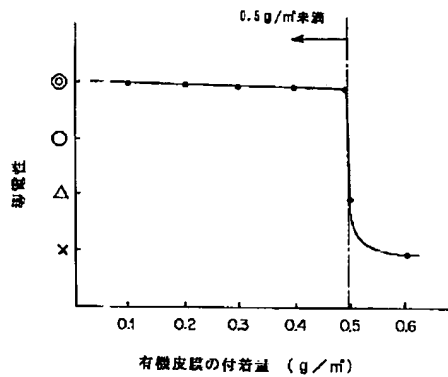
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 9 D 163/02		C 0 9 D 163/02	
201/00		201/00	
201/02		201/02	
C 2 3 C 30/00		C 2 3 C 30/00	Z

(72)発明者 吉見 直人
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
 本鋼管株式会社内

(72)発明者 窪田 隆広
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
 本鋼管株式会社内

(72)発明者 山下 正明
 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
 本鋼管株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA04D AA04E AA17D AA18E
AA20E AA33D AA33E AB03B
AB09D AB10A AB10C AB10D
AB14D AB18A AB18C AH03E
AH08E AK01E AK53E BA05
BA07 CA14E EH71A EH71C
GB07 GB32 GB48 JA20D
JA20E JB02 JB20E JL00
JL08E YY00D YY00E
4J038 AA01 CA021 CC021 CG031
CG141 CG161 CG171 CH031
CH041 CH171 CH191 DA041
DB061 DB071 DB191 DB481
DD121 DG001 GA08 HA066
HA146 HA296 HA406 HA416
HA436 JB27 JB32 JB36
JC35 JC36 NA03 PB05 PB07
PB09 PC02
4K044 AA02 AB02 BA10 BA12 BA14
BA17 BA21 BB04 BB11 BC02
BC04 BC05 CA11 CA16 CA18
CA22

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.